CONSTANTIN RABEGA   MARIA RABEGA

CHIMIE GENERALĂ

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI 1975

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

CONSTANTIN RABEGA
Prof. dr. doc. şt.

MARIA RABEGA
Lector dr.

CHIMIE GENERALĂ

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ
BUCUREŞTI

Redactor : ANA GHEORGHIU
Tehnoredactor: ILINCA PROSAN
Grafician : NICOLAE SÎRBU

CUVÎNT ÎNAINTE

Tovarăşul N i c o l a e C e a u ş e s c u, *secretarul general al Partidului Comunist Român, preşedintele Republicii Socialiste România, în cuvîntarea de salut la cel de-al 39-lea congres de chimie industrială „Chimie şi progres" care s-a desfăşurat la Bucureşti între 7–11 septembrie 1970, spunea: „...Chimia—această ramură modernă a activităţii ştiinţifice—pe lîngă însemnătatea sa deosebită pentru aprofundarea cercetării fundamentale, a cunoaşterii teoretice, are un rol de prim rang în perfecţionarea forţelor de producţie şi accelerarea progresului tehnic în industrie, agricultură şi alte domenii de activitate, în sporirea şi diversificarea creaţiei de bunuri materiale necesare societăţii"*[1].

După cum s-a subliniat şi la Congresul al X-lea al partidului, industria chimică va avea din nou cel mai înalt ritm de dezvoltare, prevăzîndu-se pentru 1975 o producţie de 2,3 ori mai mare decît în 1970.

În 1970 producţia industriei chimice a fost de 92 ori mai mare decît în 1938 —considerat drept unul dintre anii cei mai prosperi ai României din perioada premergătoare celui de-al II-lea război mondial — în anii 1950—1970 ponderea industriei chimice dezvoltîndu-se de peste 40 ori.

Directivele Congresului al XI-lea al partidului nostru relevă faptul că problema actuală este reprezentată de dezvoltarea prioritară a acelor industrii, care sînt purtătoare ale progresului tehnic şi asigură valorificarea superioară a resurselor materiale ale ţării. Drept urmare, chimia şi construcţiile de maşini vor cunoaşte ritmuri mai rapide de creştere, ajungînd ca în 1980 să însumeze aproape jumătate din producţia industrială a ţării.

Cercetarea ştiinţifică fundamentală şi aplicată, efectuată în domeniul chimiei, a cunoscut în ultimele decenii o dezvoltare nemaiîntîlnită. Astfel, pînă în 1974 numărul compuşilor chimici era în jur de 3 000 000, dintre care aproape 4/5 sînt substanţe organice şi restul substanţe anorganice. Chimiştii din lumea întreagă sintetizează în medie circa 500 combinaţii chimice noi în 24 ore, astfel încît se poate spune fără exagerare că numărul compuşilor chimici este practic nelimitat.

---

[2] C e a u ş e s c u, N i c o l a e, *România pe drumul construirii societăţii socialiste multilateral dezvoltate*, 5, Editura politică, Bucureşti, 1971, p. 85.

Chimia are implicaţii tot mai semnificative şi în dezvoltarea altor ramuri industriale, începînd cu industria constructoare de maşini şi sfîrşind cu industria bunurilor de consum.

Chimia este strîns legată şi de unele dintre ştiinţele naturii ca, de exemplu, fizica, biologia şi geologia, legăturile ei cu astfel de ştiinţe concretizîndu-se în ştiinţele limitrofe: chimia fizică, biochimia, geochimia şi biogeochimia.

Manualul de Chimie generală, elaborat de noi, conform programei analitice şi axat pe principiile pedagogiei actuale, cuprinde trei părţi:

— partea generală, introductivă, intitulată chimie fizică, *în care sînt prezentate noţiunile fundamentale privind structura şi proprietăţile atomilor, moleculelor şi ionilor;*

— partea a doua referitoare la structura şi proprietăţile principalilor componenţi anorganici ai materiei vii, *al căror rol este determinant în metabolismul hidromineral al vieţuitoarelor;*

— partea a treia care cuprinde principalii componenţi organici ai materiei vii, *frecvent întîlniţi în organismele tuturor vieţuitoarelor.*

Avîndu-se în vedere faptul că prin conţinutul său manualul de faţă reprezintă o sinteză a noţiunilor de bază privind esenţa fenomenelor chimice, nădăjduim că se va bucura de o largă audienţă în rîndul cititorilor cărora progresele efectuate în chimie nu le sînt indiferente.

Cartea de faţă se adresează studenţilor din facultăţile cu profil biologic şi medical, candidaţilor care se pregătesc în vederea concursului de admitere la facultăţile de biologie ale universităţilor, la facultăţile institutelor medico-farmaceutice şi ale institutelor agronomice, precum şi în învăţămîntul postliceal. Această lucrare se adresează deopotrivă elevilor claselor speciale de chimie, cît şi celor care activează în cercurile de chimie din licee, precum şi cadrelor didactice care predau chimia în şcoala generală şi licee.

Nădăjduind că manualul de Chimie generală elaborat de noi îşi va atinge scopul pentru care a fost scris, rugăm pe această cale pe cei care se vor strădui să-l cerceteze, să ne transmită sugestii, mulţumindu-le anticipat pentru contribuţia lor valoroasă la apariţia în condiţii superioare a unor ediţii viitoare.

AUTORII

CUPRINS

Cuvînt înainte 3
Cuprins 5

PARTEA ÎNTÎI

CHIMIE FIZICĂ

1. NOŢIUNI FUNDAMENTALE . . 9
1.1. Substanţe 9
1.1.1. Elemente 9
1.1.2. Combinaţii chimice 13
1.2. Amestecuri 14
1.2.1. Sisteme omogene 15
1.2.2. Sisteme eterogene 18
1.3. Fenomene fizice şi fenomene chimice . 23
1.3.1. Fenomene fizice 24
1.3.2. Fenomene chimice 24
1.4. Obiectul chimiei 41
1.4.1. Ramurile chimiei 42
1.4.2. Teoria atomo-moleculară şi legile combinaţiilor chimice 44

2. STOECHIOMETRIA 66

3. STRUCTURA ATOMILOR . . . 72
3.1. Modelul atomic al lui E. Rutherford 74
3.1.1. Spectre atomice 75
3.2. Modelul atomic al lui N. Bohr . 86
3.3. Modelul atomic Bohr-Sommerfeld 89
3.4. Noţiuni sumare despre mecanica ondulatorie 94
3.4.1. Ecuaţia de undă a lui E. Schrödinger 95
3.5. Principiul nedeterminării al lui W. Heisenberg 98
3.6. Configuraţia electronică a atomilor . 99
3.7. Structura nucleului atomic . . . 107
3.7.1. Radioactivitate 109
3.7.2. Fisiune şi fuziune nucleară . . 123
3.7.3. Utilizarea radioizotopilor . . 125

4. SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR 126
4.1. Variaţia valenţei elementelor şi a caracterului lor electrochimic în funcţie de poziţia lor în sistemul periodic 128
4.1.1. Valenţa 128
4.1.2. Caracterul electrochimic . . . 129
4.1.3. Proprietăţi fizice 130

5. STRUCTURA MOLECULELOR . 138
5.1. Legături chimice 138
5.1.1. Legătura ionică 138
5.1.2. Legătura covalentă 139
5.1.3. Legătura coordinativă 155
5.1.4. Legătura de hidrogen 158
5.1.5. Legătura prin forţe van der Waals 160
5.1.6. Legătura metalică 160

6. STĂRI DE AGREGARE 161
6.1. Starea solidă 161
6.1.1. Reţele cristaline 164
6.2. Starea mezomorfă 169
6.2.1. Cristale lichide 170
6.3. Starea lichidă 171
6.3.1. Mişcarea browniană 171

6.4. Starea gazoasă 172
6.4.1. Legile gazelor în stare perfectă . 172
6.4.2. Gaze în stare reală 179
6.5. Plasma 182

7. NOŢIUNI DE CINETICĂ CHIMICĂ 182
7.1. Legea acţiunii maselor 183
7.2. Viteza de reacţie 184
7.2.1. Factori care determină viteza de reacţie 186

8. NOŢIUNI DE TERMODINAMICĂ CHIMICĂ 192
8.1. Disociaţia termică 192
8.2. Energia internă şi entalpia . . . 195
8.3. Legea lui H e s s 196

9. NOŢIUNI DE ELECTROCHIMIE 196
9.1. Teoria disociaţiei electrolitice . . 196
9.1.1. Legea diluării 199
9.2. Teoria lui P. D e b y e şi E. H ü c k e l 200
9.3. Electroliza 201
9.3.1. Aplicaţii ale electrolizei . . . 204

10. SOLUŢII 205
10.1 Soluţii moleculare (propriu-zise) . 205
10.1.1. Amestecuri răcitoare . . . 205
10.1.2. Solubilitate 206
10.2. Sisteme coloidale 220
10.2.1. Metode de obţinere a liosolilor 221
10.2.2. Metode de purificare a solilor şi a compuşilor macromoleculari 223
10.2.3. Proprietăţile sistemelor coloidale 223
10.2.4. Fenomene de suprafaţă . 229
10.2.5. Coagularea solilor liofobi . 233
10.2.6. Soli liofili 234
10.2.7. Imbibiţie 235
10.2.8. Apa liberă şi apa legată . 236
10.2.9. Coloizi electrolitici 236
10..10. Teoria lui F. D o n n a n asupra echilibrului de membrană 237
10.2.11. Geluri 240
10.2.12. Tixotropie 240
10.2.13. Coacervare şi coacervate . 240
10.2.14. Sinereza 242
10.2.15. Acţiunea protectoare a solilor liofili 242
10.2.16. Suspensii 243
10.2.17 Emulsii 243
10.2.18. Spume 245
10.2.19 Aerosoli 246
10.2.20. Soli solizi (soluţii solide) . . 247
10.2.21. Sisteme semicoloidale . 247

11. TEORII REFERITOARE LA ELECTROLIŢI 247
11.1. Ionizarea acizilor şi a bazelor slabe 248
11.1.1. Ionizarea acizilor 248
11.1.2. Ionizarea bazelor slabe . . 251
11.2. Teoria transferului de protoni . 253
11.3. Acizi L e w i s 254
11.4. Neutralizare 255
11.4.1. Curbe de neutralizare . . 255
11.5. Concentraţia ionilor de hidrogen 256
11.6. Indicatori 258
11.6.1. Indicatori de culoare . . . 258
11.6.2. Indicatori de fluorescenţă . 262
11.6.3. Indicatori de adsorbţie . 263
11.6.4. Indicatori turbidimetrici . 263
11.7. Soluţii tampon 264
11.8. Hidroliza sărurilor 265
11.8.1. Hidroliza sării unui acid slab cu o bază tare 266
11.8.2. Hidroliza sării unui acid tare cu o bază slabă 267
11.8.3. Hidroliza sării unui acid slab cu o bază slabă 268

12. PROBLEME RECAPITULATIVE 270

PARTEA A DOUA

COMPONENŢI ANORGANICI AI MATERIEI VII

13. APA ŞI IONII MINERALI . . 274
13.1. Compoziţia elementară a organismelor vii 274
13.1.1. Rolul halogenilor în organism 277
13.1.2. Rolul oxigenului şi sulfului în organism 282
13.1.3. Circuitul azotului în natură . 283
13.1.4. Rolul fosforului în organism . 284
13.1.5. Rolul carbonului, siliciului şi borului în organism . . . 287
13.1.6. Rolul sodiului şi potasiului în organism 289

13.1.7. Rolul magneziului și calciului în organism 291
13.1.8. Toxicitatea plumbului . . 294
13.1.9. Rolul cuprului în organism . 294
13.1.10. Rolul zincului în organism . 296
13.1.11. Toxicitatea mercurului . 296
13.1.12. Rolul manganului în organism 297
13.1.13. Rolul fierului în organism . 297
13.1.14. Rolul cobaltului în organism 298

PARTEA A TREIA

COMPONENȚI ORGANICI AI MATERIEI VII

14. NOȚIUNI FUNDAMENTALE DE CHIMIE ORGANICĂ . . 299

15. PETROLUL BRUT ȘI HIDROCARBURILE 316

15.1. Terpenoide 317
15.1.1. Cauciucul. 320
15.1.1.1. Cauciucul natural 325
15.1.1.2. Cauciucuri sintetice . . . 323
15.1.2. Carotenoizi 324
15.1.3. Steroizi 331

16. COMPUȘI HIDROXILICI . . . 348

16.1. Alcooli 348
16.2. Enoli. 352
16.3. Fenoli 352
16.3.1. Fenoli monohidroxilici . . . 353
16.3.2. Fenoli polihidroxilici. . . . 355

17. ETERI. 356

17.1. Tioeteri (sulfuri). 359

18. ALDEHIDE ȘI CETONE. . . . 360

19. ACIZI CARBOXILICI 368

19.1. Rezonanța ionului de carboxilat. 372
19.2. Acizi monocarboxilici 373
19.3. Acizi dicarboxilici. 374

20. HIDROXIACIZI 375

20.1. Acizi alcoolici 375
20.1.1. Lactone 378
20.2. Acizi fenolici 379

21. DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI ȘI AI ACIDULUI CARBONIC . . . 380

21.1. Halogenuri ale acizilor carboxilici 380
21.2. Anhidride acide 381
21.3. Derivați funcționali ai acidului carbonic 382
21.3.1. Halogenuri și esteri ai acidului carbonic 382
21.3.2. Esteri ai acidului carbonic. 383
21.3.3. Amide ale acidului carbonic 384
21.4. Esteri ai acizilor carboxilici . . 385
21.4.1. Gliceride 386
21.4.2. Săpunuri 387

22. AMINE. 389

23. AMIDE ȘI NITRILI 391

23.1. Amide 391
23.1.1. Rezonanța grupării amidice 392
23.1.2. Fibre (rășini) poliamidice . 393
23.2. Nitrili 393
23.2.1. Izonitrili 395

24. AMINOALCOOLI, AMINOFENOLI ȘI AMINOACIZI 395

24.1. Aminoalcooli 395
24.2. Aminofenoli. 396
24.3. Aminoacizi 398

25. PROTIDE 405

25.1. Peptide 406
25.2. Proteide 407
25.2.1. Structura proteinelor . . . 408

26. GLUCIDE 412

26.1. Monozaharide 412
26.2. Polizaharide 414

27. LIPIDE ȘI VITAMINE 415

27.1. Lipide 415
27.2. Vitamine 417

Bibliografie 421

Indice alfabetic 422

CHIMIE FIZICĂ

1
NOŢIUNI FUNDAMENTALE

1.1. SUBSTANŢE

Metalele, nemetalele, semimetalele, gazele monoatomice, oxizii, acizii, bazele şi sărurile care se studiază în chimia anorganică, precum şi combinaţiile carbonului, cercetate în chimia organică, sînt exemple de *substanţe*.

O substanţă pură este o specie materială definită care, în anumite condiţii, manifestă aceleaşi proprietăţi fizice şi chimice în toată masa sa, exprimate prin valori invariabile numite constante fizice şi respectiv chimice. Potrivit acestei definiţii particulele componente ale unei substanţe pure sînt identice. De exemplu, moleculele diclorului Cl_2 sînt identice între ele, atomii sodiului sînt identici între ei ş. a. m. d.

Dihidrogenul este alcătuit din molecule diatomice H_2, în care atomii au acelaşi număr atomic $Z = 1$, dioxigenul din molecule diatomice O_2 în care atomii au acelaşi $Z = 8$ şi sodiul din atomi cu acelaşi $Z = 11$. Dihidrogenul, dioxigenul şi sodiul se numesc *elemente chimice*.

Un element chimic este o substanţă în care atomii au acelaşi număr atomic Z. Oxidul de dihidrogen, H_2O, acidul clorhidric, HCl, hidroxidul de sodiu, NaOH, clorura de sodiu, NaCl, glucoza, $C_6H_{12}O_6$, ureea, $OC(NH_2)_2$, glicocolul, H_2N-CH_2-COOH, sînt exemple de *combinaţii chimice*.

O combinaţie chimică este o substanţă alcătuită din cel puţin două elemente chimice.

Prin urmare, substanţele sînt de două feluri: elemente chimice şi combinaţii chimice.

1.1.1. ELEMENTE

Pînă în luna iunie 1974 se cunoşteau 105 elemente chimice, dintre care 90 se află în natură, ca atare sau sub formă de compuşi, iar tehneţiul cu $Z = 43$, prometiul cu $Z = 61$, astatinul cu $Z = 85$ şi transuranienele cu $Z = 93-105$ se obţin în cursul unor *reacţii nucleare*. De exemplu,

fizicianul atomist american A l b e r t G h i o r s o a obţinut în 1970 prin bombardarea unei ţinte de *californiu* cu nuclee de azot transuranianul cu $Z = 105$, căruia i s-a atribuit numele de *hahniu*, Hn, în onoarea fizicianului german O t t o H a h n care a descoperit *fisiunea nucleară* în colaborare cu compatriotul său, fizicianul atomist F r i t z S t r a s s m a n n.

Transuranianul cu $Z = 106$ a fost obţinut prin *sinteză nucleară* la *Institutul unificat de cercetări nucleare* de la Dubna (U.R.S.S.) în iulie 1974 de un grup de fizicieni atomişti sub conducerea academicianului G. N. F l e r o v. Această sinteză a fost realizată prin bombardarea unor nuclee atomice de plumb cu ioni de $^{54}_{24}Cr$. Cu acest prilej se formează nuclee ale transuranianului cu $Z = 106$ care însă fiind foarte instabile, se descompun în nuclee atomice mai simple într-un interval de timp mai mic decît 10^{-2}s. Numele noului element transuranian n-a fost definitivat încă.

Cele mai multe elemente chimice sînt amestecuri de atomi cu acelaşi număr atomic Z şi mase atomice A diferite. De exemplu, dihidrogenul este format din atomi cu acelaşi $Z = 1$ şi mase atomice A diferite, în cifre rotunjite 1 şi 2, în raportul 1 : 5 500, adică din 5 501 atomi 5 500 au $A = 1$ şi unul are $A = 2$; dioxigenul este alcătuit din atomi cu acelaşi $Z = 8$ şi mase atomice A diferite, în cifre rotunjite, 16, 17 şi 18, în proporţie de 3 150 : 1 : 5; diclorul este format din atomi cu acelaşi $Z = 17$ şi mase atomice A diferite, în cifre rotunjite 35 şi 37, în raportul: 3 : 1, adică 75% din atomi au $A = 35$ şi 25% au $A = 37$.

Specii de atomi ai unui element chimic cu acelaşi număr atomic Z şi mase atomice A diferite se numesc izotopi (gr. *isos*, acelaşi + gr. *topos*, loc).

Atomii izotopilor aceluiaşi element, avînd acelaşi Z, manifestă proprietăţi aproape identice, deosebindu-se între ei doar prin numărul neutronilor din nucleul atomic. De exemplu, în timp ce nucleul atomic al izotopului uşor al hidrogenului $^{1}_{1}H$ numit şi *protiu* este însuşi protonul, nucleul atomic al izotopului greu al hidrogenului $^{2}_{1}H$ sau $^{2}_{1}D$ numit şi *deuteriu* sau diplogen este alcătuit dintr-un proton şi un neutron şi se numeşte *deuteron* (deuton). Există şi un izotop radioactiv al hidrogenului cu $A = 3$, reprezentat prin simbolul $^{3}_{1}H$ sau $^{3}_{1}T$, cunoscut sub numele de *hidrogen supragreu* (tritiu), obţinut pe cale artificială, al cărui nucleu atomic este alcătuit dintr-un proton şi doi neutroni şi se numeşte *triton*.

Dintre cele 90 elemente chimice, existente în natură, 69 sînt amestecuri (pleiade) de izotopi stabili. Celelalte 21 elemente fără izotopi stabili se numesc elemente *unitare*: Na, Cs, Be, Al, P, As, Bi, F, I, Au, Sc, Y, Pr, Nd, Tb, Ho, Tm, Ta, Mn, Os şi Rh. Pînă în 1974 se cunoşteau aproape 1 200 izotopi, dintre care aproape 300 (1/4) sînt *stabili* şi aproape 900 (3/4) *instabili* (radioactivi).

Atomii unor izotopi ca, de exemplu, ai argonului, potasiului şi calciului au aceeaşi masă atomică $A = 40$: $^{40}_{18}Ar$, $^{40}_{19}K$ şi $^{40}_{20}Ca$, din care cauză se numesc *izobari* (gr. *isos*, acelaşi + gr. *baros*, greutate).

Elementele chimice sînt reprezentate scriptic prin *simbolurile*, introduse pentru prima oară de chimistul şi mineralogul suedez J a k o b J ö n s B e r z e l i u s. Simbolul chimic are atît o semnificaţie *calitativă* reprezentînd felul elementului cît şi una *cantitativă* reprezentînd un atom-gram din elementul respectiv. De exemplu, simbolurile Li, Be, B, C, N, O, F şi Ne reprezintă calitativ elementele din perioada 2 a sistemului periodic,

iar cantitativ cîte un atom-gram din fiecare element în parte, adică, în cifre rotunjite, 7g Li, 9g Be, 11 gB, 12 g C, 14 g N, 16 g O, 19 g F și 20 g Ne.

Tabela 1

Clarkurile celor mai răspîndite elemente din scoarța terestră

Elementul	%	Elementul	%
Oxigen	49,13	Mangan	0,100
Siliciu	26,00	Fluor	0,080
Aluminiu	7,45	Stronțiu	0,075
Fier	4,20	Bariu	0,050
Calciu	3,25	Azot	0,040
Sodiu	2,40	Crom	0,030
Magneziu	2,35	Zirconiu	0,025
Potasiu	2,35	Nichel	0,020
Hidrogen	1,00	Vanadiu	0,020
Titan	0,61	Zinc	0,020
Carbon	0,35	Bor	0,010
Clor	0,20	Cupru	0,010
Fosfor	0,12	Staniu	0,008
Sulf	0,10	Uraniu	0,007

Compoziția medie a scoarței terestre a fost determinată de geochimistul american F r a n k C l a r k e, iar geochimistul sovietic A l e k s a n d r E v g h e n i e v i c i F e r s m a n a denumit *clark* conținutul mediu al fiecărui element din scoarța terestră, exprimat în procente, în onoarea lui F. C l a r k e. În tabela 1 se află *clarkurile* celor mai răspîndite elemente din scoarța Pămîntului (atmosfera, hidrosfera, biosfera și litosfera) pînă la adîncimea de 16 km sub nivelul mării. În timp ce primele zece elemente, de la O la Ti inclusiv, reprezintă 99,29 % din masa scoarței terestre, celelalte 80 elemente din natură formează abia 0,71 %. Proporția clarkurilor în straturile exterioare ale Pămîntului este reprezentată în figura 1.

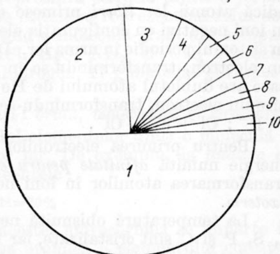


Fig. 1. Reprezentarea schematică a proporției clarkurilor în masa straturilor terestre exterioare: *1* – oxigen; *2* – siliciu; *3* – aluminiu; *4* – fier; *5* – calciu; *6* – sodiu; *7* – magneziu; *8* – potasiu; *9* – hidrogen; *10* – celelalte 80 de elemente naturale.

Elementele chimice se clasifică în patru grupuri: *metale, nemetale, semimetale* și *gaze monoatomice*.

Pînă în 1975 erau cunoscute 106 elemente chimice, dintre care 82 sînt metale, 11 nemetale, 7 semimetale şi 6 gaze monoatomice. Metalele sînt mai numeroase de 7,45 ori decît nemetalele, de 11,71 ori decît semimetalele şi de 13,66 ori decît gazele monoatomice.

Metalele, în funcţie de caracterul electrochimic, sînt *electropozitive*, adică atomii lor *liberi* cedează electronii de valenţă, transformîndu-se în ioni pozitivi cu configuraţia electronică exterioară a gazelor monoatomice situate în sistemul periodic înaintea lor. De exemplu, atomul de Li, $(1s^2)(2s^1)$, cedează electronul de valenţă din orbitalul $2s$, transformîndu-se în ionul $Li^+ : (1s^2)^+$ care are dubletul atomului de He în orbitalul $1s$: $(1s^2)\ (2s^1) - e^- \rightarrow (1s^2)^+$; atomul de Na, $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^1)$, cedează electronul de valenţă, transformîndu-se în ionul $Na^+ : (1s^2)(2s^2)(2p^6)^+$ care are octetul atomului de Ne în stratul L : $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^1) - e^- \rightarrow (1s^2)(2s^2)(2p^6)^+$.

Pentru cedarea electronilor de valenţă este absorbită o cantitate de energie numită *energie de ionizare*, exprimată în kcal/atom-gram, transformarea atomilor liberi de metale în ioni pozitivi fiind un proces *endoterm*.

Energia de ionizare necesară unui atom liber de metal monovalent, pentru cedarea electronului de valenţă, se numeşte energie de ionizare primară (*e. i. p.*) :



$$M^{I} + e.i.p \longrightarrow M^{+} + e^{-}$$

Energia de ionizare necesară unui atom liber divalent, pentru cedarea electronilor de valenţă, se numeşte energie de ionizare secundară (*e. i. s.*) :



$$M^{II} + e.i.s \longrightarrow M^{2+} + 2e^{-}$$

Este lesne de înţeles că *e.i.s* este mai mare decît *e.i.p.*

Toate metalele la temperatura obişnuită sînt cristalizate, cu excepţia mercurului care este lichid, au luciu metalic, sînt opace şi bune conducătoare de căldură şi curent electric datorită electronilor din *benzile de conducţie* ale metalelor.

Nemetalele, în funcţie de caracterul electrochimic, sînt *electronegative*, adică atomii lor *liberi* primesc electroni din exterior, transformîndu-se în ioni negativi cu configuraţia electronică a gazelor monoatomice, situate în sistemul periodic în urma lor. De exemplu, atomul de H, $(1s^1)$, primeşte un electron, transformîndu-se în ionul *hidrură* $(1s^2)^- : (1s^1) + e^- \rightarrow (1s^2)^-$ care are dubletul atomului de He; atomii halogenilor (F, Cl,. . .) primesc cîte un electron, transformîndu-se în ioni negativi monovalenţi : $F + e^- \rightarrow F^-$; $Cl + e^- \rightarrow Cl^-$.

Pentru primirea electronilor din exterior se degajă o cantitate de energie numită *afinitate pentru electroni*, exprimată în kcal/atom-gram, transformarea atomilor în ioni negativi avînd loc în cursul unui proces *exoterm*.

La temperatură obişnuită nemetalele F, Cl, O, N etc. sînt gazoase, I, S, P şi C sînt cristalizate, iar Br este singurul nemetal lichid. Nemetalele sînt rele conducătoare de căldură şi de curent electric, iar cele cristalizate nu sînt ductile şi maleabile, fiind sfărîmicioase.

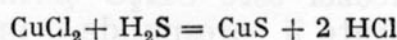
Trecerea de la metale la nemetale se face prin intermediul *semimetalelor* (B, Si, Ge, As, Sb, Se şi Te) care manifestă proprietăţi de

trecere între metale și nemetale, semimetalele aflîndu-se în sistemul periodic pe diagonala care unește elementele marginale B și Te. De exemplu, Sb se comportă ca metal în $SbCl_3$, $Sb(NO_3)_3$ și $Sb_2(SO_4)_3$, iar în *acidul hexahidroxiantimonic* $H[Sb(OH)_6]$ îndeplinește rol de nemetal.

1.1.2. COMBINAȚII CHIMICE

În timp ce pînă în 1975 se cunoșteau doar 106 elemente chimice, numărul combinațiilor chimice era în jur de 3 000 000, dintre care aproape 600 000 combinații *anorganice* (minerale) și aproape 2 400 000 combinații *organice*. În lumea întreagă se sintetizează circa 500 combinații chimice *noi* în 24 de ore, putîndu-se afirma fără exagerare că numărul total al compușilor chimici este practic nelimitat.

Între elementele chimice care intră în compoziția oricărui compus chimic există un *raport de combinare* constant, oricare ar fi procedeul de obținere a compusului respectiv. De exemplu, în sulfura cuprică CuS, obținută prin precipitarea unei soluții apoase de diclorură cuprică $CuCl_2$ cu H_2S:



$$CuCl_2 + H_2S = CuS + 2\ HCl$$

aportul de combinare este:

$$\frac{Cu}{S} = \frac{64}{32} = 2,$$

în care 64 și 32 sînt masele atomice rotunjite, a cuprului și respectiv a sulfului.

Compușii anorganici se clasifică în patru grupuri: *oxizi, acizi, baze* și *săruri*, în timp ce compușii organici se grupează în mai multe categorii: *hidrocarburi, halogenoderivați ai hidrocarburilor, alcooli, fenoli, eteri, aldehide, cetone, acizi carboxilici, esteri, nitroderivați, amine, amide, nitrili, peptide, acizi nucleici, proteine, lipide, glucide, vitamine, hormoni, enzime* etc.

Molecula unui compus chimic se reprezintă scriptic printr-o *formulă chimică*. Aceasta are atît o semnificație *calitativă* reprezentînd felul compusului, cît și una *cantitativă* reprezentînd o moleculă-gram din compusul respectiv. De exemplu, formulele HCl, H_2O, NH_3 și CH_4 reprezintă 36,5 g acid clorhidric, 18 g oxid de dihidrogen, 17 g amoniac și respectiv 16 g metan.

Formula chimică este de trei feluri: *brută, moleculară* și *structurală*.

Formula brută se referă atît la felul elementelor dintr-o moleculă cît și la raportul dintre numărul atomilor lor. De exemplu, la *analiza elementară* a etanului C_2H_6 se obțin procentele:

$$C = 80\%;\ H = 20\%$$

Pentru aflarea formulei brute a acestei hidrocarburi se împarte fiecare dintre procentele amintite la masa atomică a elementului corespunzător:

$$\frac{80}{12} = 6,66;\ \frac{20}{1} = 20,$$

şi fiecare cît în parte se împarte, la rîndul lui, la cel mai mic dintre ele:

$$\frac{6,66}{6,66} = 1; \quad \frac{20}{6,66} = 3.$$

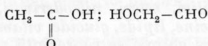
Deoarece raportul dintre numărul atomilor de carbon şi cel al atomilor de hidrogen este 1/3, formula brută a etanului este CH_3.

Formula moleculară arată atît felul elementelor dintr-o moleculă cît şi numărul atomilor lor. Această formulă se confundă cu cea brută ca, de exemplu, în cazul metanului CH_4 sau este un multiplu de numere întregi şi mici al celei brute, după cum se poate constata din cele arătate mai departe.

Pentru stabilirea formulei moleculare a unei substanţe oarecare este necesar să cunoaştem mai întîi masa ei moleculară. De exemplu, masa moleculară a etanului fiind 30, formulei sale brute îi corespunde o masă de $12 + 3 = 15$. Împărţind pe 30 la 15 rezultă 2. Prin urmare, formula moleculară a etanului este $(CH_3)_2$ sau C_2H_6 care este multiplul de 2 al formulei sale brute.

Formula brută a glucozei este CH_2O şi masa sa moleculară 180, astfel încît formulei sale brute îi corespunde o masă $12 + 2 + 16 = 30$. Împărţind pe 180 la 30 rezultă 6. Prin urmare, formula moleculară a glucozei este multiplul de 6 al formulei sale brute, adică $(CH_2O)_6$ sau $C_6H_{12}O_6$.

Formula structurală a unei substanţe este cea mai completă dintre toate, incluzînd atît formula brută cît şi pe cea moleculară şi referindu-se în acelaşi timp la modul în care sînt legaţi atomii în molecula respectivă. De exemplu, deşi acidul acetic, CH_3-COOH, şi aldehida glicolică, $HOCH_2-$ $-CHO$, au aceeaşi formulă brută CH_2O şi aceeaşi formulă moleculară $(CH_2O)_2$ sau $C_2H_4O_2$, se deosebesc prin formulele structurale:



şi prin proprietăţile lor. Potrivit teoriei structurii chimice create de chimistul rus Aleksandr Mihailovici Butlerov (1828–1886) care se referă la dependenţa dintre structurile şi proprietăţile substanţelor, proprietăţile unei substanţe pot fi deduse, dacă se cunoaşte formula ei structurală şi, invers, proprietăţile unei substanţe fiind cunoscute, formula ei structurală poate fi dedusă cu uşurinţă.

1.2. AMESTECURI

O substanţă S oricît de pură ar părea la prima vedere, conţine în realitate unele substanţe a, b, c etc., care o impurifică şi se numesc *impurităţi*. Chiar substanţele etichetate *pro analysi* (*p. a.*) sînt, de fapt, amestecuri în care, pe lîngă substanţa aflată în cantitate mare, există alte substanţe în cantităţi mult mai mici, uneori neglijabile, care practic nu influenţează proprietăţile acesteia din urmă. De aceea pe eticheta

unei sticle sau unui flacon în care se află o substanță pro analysi, pe lîngă formula și masa ei moleculară, sînt scrise, de asemenea, formulele moleculare și procentele impurităților conținute.

Într-un amestec format, de exemplu, din pilitură de fier și floare de sulf, ambele componente își păstrează proprietățile și de aceea separarea lor este posibilă prin mijloace fizice. Separarea fierului de sulf se poate face fie prin *solubilizare*, adică prin dizolvarea sulfului în CS_2 fie prin *triere magnetică*, adică atrăgîndu-se din amestec pilitura de fier cu ajutorul unui magnet, datorită feromagnetismului fierului.

Amestecurile se mai numesc *sisteme* și sînt de două feluri: *omogene* și *eterogene*.

1.2.1. SISTEME OMOGENE

Sistemul omogen are aceeași compoziție și prezintă aceleași proprietăți în toată masa sa. Sistemele omogene sînt de trei feluri: *soluții gazoase, soluții lichide* (propriu-zise) și *soluții solide.*

1.2.1.1. Soluții gazoase

Referindu-ne exclusiv la elementele gazoase din aer: *diazotul* (78%), *dioxigenul* (21%) și *argonul* (1%) aerul este, de fapt, o soluție gazoasă în care O_2 și Ar sînt dizolvate în N_2 care îndeplinește rolul de dizolvant. *Aerul de He* este, de asemenea, un exemplu de soluție gazoasă, în care O_2 este dizolvat în He. Această soluție gazoasă este utilizată în aparatele autonome ale scafandrilor.

1.2.1.2. Soluții propriu-zise

Soluția propriu-zisă este alcătuită dintr-un lichid numit *dizolvant* (solvent) și dintr-o substanță *dizolvată* care poate fi gazoasă, lichidă sau solidă, fiind *dispersată molecular* în dizolvant.

Soluția apoasă de O_2 sau de aer este un exemplu de soluție a unui gaz sau a unui amestec gazos în apă.

Soluțiile apoase diluate de *neelectroliți* au o comportare analoagă gazelor perfecte și de aceea li se aplică legile acestor gaze.

Soluțiile apoase ale hidracizilor halogenilor HF, HCl, HBr, HI sînt exemple de *sisteme azeotrope lichid-gaz* [1].

Despre soluțiile obținute prin dizolvarea gazelor și a substanțelor solide se va vorbi în 10.1.2.2 și respectiv 10.1.2.4.

---

[1] *Un sistem azeotrop se înfățișează în stare lichidă, este format din cel puțin două substanțe la presiune constantă are aceeași compoziție chimică și fierbe la aceeași temperatură.* Sistemele azeotrope, în funcție de punctul lor de fierbere, sînt de două feluri: *pozitive* și *negative*.

Sistemul azeotrop este pozitiv sau negativ, după cum punctul său de fierbere este mai ridicat sau mai coborît decît cel al substanțelor componente.

Sistemele azeotrope pot fi *binare* ($A + B$) sau *ternare* ($A + B + C$). Sistemul etanol-apă este un exemplu de sistem azeotrop binar, $lichid_1$-$lichid_2$ și sistemul etanol-apă-benzen un exemplu de sistem azeotrop ternar, $lichid_1$-$lichid_2$-$lichid_3$.

Sistemul azeotrop ternar apă-etanol-benzen este utilizat la obţinerea etanolului absolut (anhidru). Astfel, acest sistem în care se află 6,5 volume etanol, 20,3 volume apă şi 73,2 volume benzen este încălzit la 64,8°. Apa fiind îndepărtată integral prin distilare, rămîne în balon sistemul azeotrop binar etanol-benzen, alcătuit din 34,5 volume etanol şi 65,5 volume benzen. Prin încălzire la 68,2° benzenul este eliminat în întregime prin distilare, în balon rămînînd exclusiv etanol absolut care fierbe la 78°.

1.2.1.3. Soluţii solide

După cum este cunoscut, *alaunii* se aseamănă între ei, avînd o compoziţie chimică similară (sulfaţi dubli) şi aceeaşi structură cristalină (cristalizînd în sistemul cubic cu acelaşi număr de molecule de apă de cristalizare). De aceea un cristal de $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, fiind introdus într-o soluţie saturată la cald de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, creşte treptat prin depunerea acestuia pe suprafaţa cristalului, alaunii fiind *izomorfi* (gr. *isos*, acelaşi, + gr. *morphe*, formă).

Există unii oxizi metalici ca, de exemplu, *magnetita*, Fe_3O_4, şi *hausmanita*, Mn_3O_4, care deşi au o compoziţie chimică analoagă, se deosebesc între ei prin structura lor cristalină. Într-adevăr Fe_3O_4 cristalizează în sistemul cubic şi Mn_3O_4 în sistemul tetragonal, astfel încît oxizii respectivi nu sînt izomorfi. Săruri, ca de exemplu, azotatul de sodiu, $NaNO_3$, şi calcita, $CaCO_3$, deşi se deosebesc între ei prin compoziţia chimică, cristalizează în sistemul trigonal (romboedric), fiind substanţe izomorfe.

Există, de fapt, două *grade de izomorfism: izotipia* care se referă numai la structura cristalină, fiind un izomorfism mai puţin dezvoltat, şi *homeomorfismul* care este un izomorfism mai dezvoltat.

Izotipe sînt substanţele care se aseamănă între ele prin structura cristalină, deosebindu-se numai prin compoziţia chimică. De exemplu, sînt izotipe între ele substanţele: NaCl, MgO, CaO, MnO, FeO, CaS şi MnS. Permanganatul de potasiu, $KMnO_4$, este, de asemenea, izotip cu baritina $BaSO_4$, iar azotatul de sodiu, $NaNO_3$, este izotip cu calcita $CaCO_3$. Pentru ca două sau mai multe substanţe să fie izotipe, este necesar ca raportul razelor particulelor corespunzătoare să fie egal cu unitatea. De exemplu, iodura de litiu, $LiI \cdot 3H_2O$, este izotipă cu percloratul de litiu $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, deoarece razele anionilor iod (I^-) şi de perclorat (ClO_4^-) sînt egale între ele, astfel încît raportul lor este echiunitar.

Homeomorfe sînt substanţele în care particulele corespunzătoare se înlocuiesc reciproc măcar parţial, fără modificări esenţiale ale reţelei cristaline şi ale formei cristalelor respective. De exemplu, în $MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$ etc. care sînt carbonaţi homeomorfi, cristalizaţi în sistemul trigonal, poate fi realizată substituirea cationilor Mg^{2+}, Mn^{2+} şi Fe^{2+} între ei. Merită subliniat faptul că substituirea poate avea loc în aceeaşi reţea cu formarea unor cristale mixte, omogene.

Izomorfe propriu-zise sînt substanţele care aparţin aceleiaşi *clase de cristalizare*. De exemplu, prin dizolvarea în apă a sulfaţilor izomorfi: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ şi $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ are loc cristalizarea *laolaltă* a ambilor sulfaţi,

obţinîndu-se cristale omogene, mixte, deoarece razele cationilor Fe^{2+} şi Zn^{2+} sînt egale între ele (0,83 Å sau 0,083 nm). În cristalul omogen rezultat se află ambii sulfaţi heptahidraţi, izomorfi, nu într-un raport simplu, ci în proporţii diferite, potrivit raportului în care au fost amestecaţi în soluţie. Este demn de subliniat faptul că în acest caz *cristalizarea laolaltă în orice proporţie poartă numele de sincristalizare.*

În mod analog KCl şi KBr care sînt, de asemenea, izomorfe formează cristale omogene, mixte, în orice proporţie, între 0,1% şi 99,9% din cantităţile ambelor halogenuri. În reţeaua acestor cristale orice anion Cl^- poate fi înlocuit cu orice anion Br^- (*substituţie izomorfă*), deoarece razele anionilor respectivi sînt aproape egale între ele.

Pentru ca două metale, în general, să formeze o serie continuă de soluţii solide, este necesar ca metalele respective să fie izomorfe sau reţelele metalice să fie similare, astfel încît atomii unui metal să substituie în orice proporţie atomii celuilalt metal din reţea. S-a constatat experimental că dacă diferenţa dintre razele atomilor a două metale este mai mare decît 15%, miscibilitatea în orice proporţie a metalelor respective în stare topită este imposibilă.

Înrudirea chimică a metalelor şi asemănarea dintre reţelele lor cristaline sînt condiţii necesare dar nu şi suficiente, pentru formarea unei soluţii solide între metalele respective. De exemplu, Cu şi Ag deşi fac parte din aceeaşi grupă (I*b*) a sistemului periodic, înrudindu-se chimic între ele, totuşi prezintă o miscibilitate relativ redusă, cu toate că atît primul cît şi ultimul metal formează serii continue de soluţii solide cu Au. Din acest exemplu se poate conchide că substituţia izomorfă într-o reţea metalică nu se datoreşte numai razelor atomice, spre deosebire de reţelele ionice, unde acest gen de substituţie este determinat mai ales de razele ionilor respectivi.

1.2.1.4. Separarea componentelor dintr-un sistem omogen

1.2.1.4.1. Separarea componentelor dintr-o soluţie gazoasă. Componentele unei soluţii gazoase se separă prin *difuziune.*

Conform legii lui Thomas Graham[1] (1864), *viteza de difuziune a unui gaz printr-un perete poros, în anumite condiţii de presiune şi temperatură, este invers proporţională cu rădăcina pătrată a masei moleculare.*

Referindu-se la H_2 şi O_2 care difuzează simultan printr-un vas cu pereţi poroşi, se poate scrie:

$$\frac{v_{O_2}}{v_{H_2}} = \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{O_2}}} = \frac{1}{4} \quad (1)$$

[1] Thomas Graham (1805–1869), renumit fizico-chimist englez, a cercetat difuziunea gazelor şi a descoperit *dializa.* Dializa este separarea unei substanţe dispersată coloidal de alta dispersată molecular sau ionic sau separarea unui cristaloid de un coloid, prin intermediul unui *dializor,* care se bazează pe proprietatea unei *membrane semipermeabile* de a lăsa să treacă moleculele şi ionii, fără a îngădui trecerea particulelor coloidale. A clasificat substanţele în cristaloizi şi coloizi şi a stabilit existenţa acizilor polibazici. Prin contribuţia sa la cercetarea sistemelor coloidale Th. Graham este considerat ca unul dintre întemeietorii chimiei fizice a sistemelor disperse, numită impropriu şi *chimie coloidală.*

Dihidrogenul, fiind cel mai uşor dintre gaze, are cea mai mare viteză de difuziune printr-un vas cu pereţi poroşi, avînd o viteză de patru ori mai mare decît a dioxigenului.

1.2.1.4.2. Separarea componentelor dintr-un sistem omogen lichid. Componentele unui amestec lichid apă-propanol se separă prin *distilare fracţionată*, respectiv prin *congelare fracţionată*, cu condiţia ca între punctele lor de fierbere, respectiv de congelare să existe o diferenţă de cel puţin 10°.

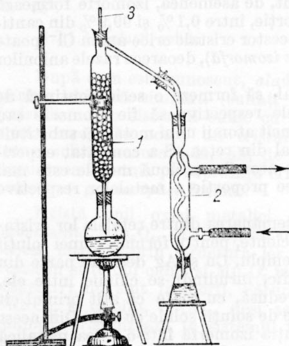


Fig. 2. Coloană de deflegmare :
1 – coloană de deflegmare cu perle de sticlă ; *2* – refrigerent descendent ; *3* – termometru.

Distilarea lichidelor uşor volatile se poate face cu ajutorul unor coloane de *deflegmare* (fracţionare) (fig. 2).

Deoarece unele substanţe lichide ca, de exemplu, *aldehida cinamică*, $C_5H_5-CH=CH-CHO$, se descompun cînd sînt distilate la presiunea obişnuită, se utilizează, în vederea distilării lor sub presiune redusă, instalaţia de distilare în vid (vacuum) (fig. 3).

1.2.2. SISTEME ETEROGENE

Un sistem eterogen este alcătuit din cel puţin două părţi omogene numite *faze*. De exemplu, sistemele

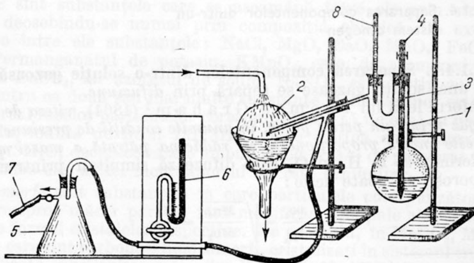


Fig. 3. Reprezentarea schematică a unei instalaţii de distilare în vacuum (vid) :
1 – balon Claisen ; *2* – balon Wurtz ; *3* – tub capilar ; *4* – tub de cauciuc cu clemă ; *5* – vas de siguranţă ; *6* – manometru cu mercur ; *7* – legătura cu pompa de vid ; *8* – termometru.

bifazice, apă-ulei sau pilitură de fier-floare de sulf, precum şi sistemele trifazice, apă-gheaţă-vapori sau feldspat-cuarţ-mică (din care este formată roca numită granit) sînt eterogene, deoarece între fazele din care sînt

alcătuite există suprafețe de demarcație netă, la nivelul cărora proprietățile variază brusc de la o fază la alta.

Amestecurile bifazice, formate dintr-o *fază dispersă* și o *fază dispersantă* (mediu de dispersie), sînt tot eterogene.

Sistemele eterogene ale căror particule au un diametru de 1—100 milimicroni (nanometri) se mai numesc *sisteme microeterogene* sau *sisteme coloidale* (gr. *kolla*, clei + gr. *eidos*, aspect). Aceste sisteme au fost clasificate pentru prima oară de Wolfgang Ostwald (tabela 2), după starea de agregare gazoasă (*G*), lichidă (*L*) și solidă (*S*) a mediului de dispersie în *aerosoli* (*G*), *liosoli* (*L*) și *soli solizi* (*S*).

Tabela 2

Clasificarea lui Wolfgang Ostwald a sistemelor în funcție de starea de agregare a mediului de dispersie

Tipul sistemului după starea de agregare a mediului de dispersie	Faza dispersă	Simbolul sistemului	Denumirea sistemului
Aerosoli (*G*)	Lichidă Solidă	$L \to G$ $S \to G$	Cețuri Fumuri
Liosoli (*L*)	Gazoasă Lichidă Solidă	$G \to L$ $L_1 \to L_2$ $S \to L$	Spume Emulsoizi Suspensoizi
Soli solizi (*S*)	Gazoasă Lichidă Solidă	$G \to S$ $L \to S$ $S \to S$	Incluziuni gazoase Sisteme capilare Sticle, aliaje, pietre prețioase

Atît sistemelor omogene cît și celor eterogene li se aplică *regula fazelor*, elaborată de fizicianul american Josuah Willard Gibbs în 1876 și reprezentată prin relația:

$$V = N + 2 - F, \qquad (2)$$

în care V este *varianța* adică *numărul gradelor de libertate*, N, *numărul componentelor* și F, *numărul fazelor* sistemului considerat.

În figura 4, în corpul de pompă *a* există sistemul omogen apă, în corpul de pompă *b* sistemul eterogen apă-vapori și în corpul de pompă *c* sistemul eterogen apă-gheață-vapori. Aplicîndu-se regula fazelor, în corpul de pompă *a*, pentru $N = 1$ și $F = 1$, $V = 1 + 2 - 1 = 2$, adică sistemul omogen apă are două grade de libertate, temperatura și presiunea, care variază simultan. Datorită acestui fapt apa, în aceste condiții, este un *sistem omogen divariant*.

În corpul de pompă *b*, pentru $N = 1$ și $F = 2$, $V = 1 + 2 - 2 = 1$, adică sistemul eterogen apă-vapori are un singur grad de libertate, fie temperatura, fie presiunea. Din această cauză sistemul eterogen apă-vapori este *univariant*.

În sfîrşit, în corpul de pompă *c*, pentru $N = 1$ şi $F = 3$, $V = 1 + 2 - 3 = 0$, adică sistemul eterogen apă-gheaţă-vapori nu are nici un grad de libertate, fiind *invariant*, deoarece temperatura şi presiunea sînt constante. Este vorba despre *punctul triplu* al apei (fig. 5), ale cărui coordonate sînt $t = 0{,}0075°$ şi $p = 4{,}58$ torr.

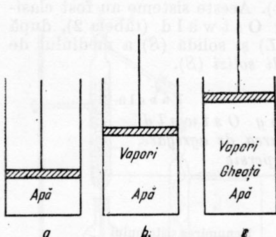


Fig. 4. Reprezentarea schematică a sistemului omogen apă (*a*), a sistemului eterogen apă-vapori (*b*) şi a sistemului eterogen apă-gheaţă-vapori (*c*).

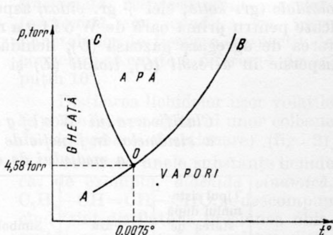


Fig. 5. Punctul triplu al apei:

– Domeniul gheţii între curbele *AO* şi *OC*; – Domeniul apei între curbele *OC* şi *OB* – Domeniul vaporilor între curbele *AO* şi *OB*; *AO* – echilibru între gheaţă şi vapori (gheaţă ⇄ vapori); *OC* – echilibru între gheaţă şi apă (gheaţă ⇄ apă); *OB* – echilibru între apă şi vapori (apă ⇄ vapori); *O* – punct triplu al apei, ale cărui coordonate sînt $t = 0{,}0075°$ şi $p = 4{,}58$ torr.

Este demn de subliniat faptul că materialele naturale, cum sînt, de exemplu, ţiţeiul, lemnul, cărbunii de pămînt şi cele artificiale ca betoanele, cimenturile şi mortarul sînt sisteme eterogene.

1.2.2.1. Separarea componentelor dintr-un sistem eterogen

1.2.2.1.1. **Separarea componentelor dintr-un sistem eterogen lichid$_1$-lichid$_2$.** În acest scop se utilizează *pîlnii de separare* (fig. 6). De exemplu, sistemul eterogen apă-ulei sau apă-eter dietilic este introdus într-una din pîlniile respective, unde lichidele, fiind nemiscibile, se stratifică în funcţie de densitate, lichidul mai puţin dens (uleiul, respectiv eterul dietilic) se ridică la suprafaţa apei, a cărei densitate este mai mare. Deschizîndu-se robinetul, apa este îndepărtată complet, lichidul mai puţin dens rămînînd în pîlnie.

1.2.2.1.2. **Separarea componentelor dintr-un sistem eterogen solid-lichid.** În acest scop pot fi utilizate *sedimentarea-decantarea*, *centrifugarea* şi *filtrarea*.

1.2.2.1.2.1. *Sedimentare-decantare.* Sedimentarea unei suspensii este reprezentată în figura 7. După sedimentarea particulelor lichidul de deasupra lor este decantat, adică trecut în alt vas (transvazat). În acest scop decantarea trebuie făcută prin *sifonare*, adică prin intermediul unui *sifon* care este, de fapt, un tub de sticlă sau de cauciuc. Astfel, poate fi evitată antrenarea unora dintre particulele suspensiei cu lichidul, cînd este transvazat prin decantare obişnuită, fără sifon.

1.2.2.1.2.2. *Centrifugare.* Este lesne de înțeles, de ce viteza de sedimentare centrifugală este mai mare decît viteza de sedimentare gravitațională. De aceea este de preferat ca sedimentarea suspensiilor să fie realizată prin centrifugare. *Centrifugele,* în funcție de viteza de sedimentare centrifugală și de numărul turațiilor pe secundă, sînt: *manuale,*

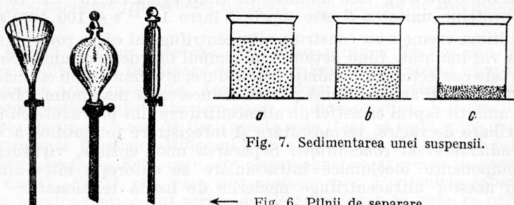


Fig. 7. Sedimentarea unei suspensii.

← Fig. 6. Pîlnii de separare.

cu viteză de sedimentare mică și număr mic de turații pe secundă, *electrice, supracentrifuge* și *ultracentrifuge,* cu viteze de sedimentare mari și număr mare de turații pe secundă. Ultracentrifugele, la rîndul lor, sînt : *de serie* și *de cercetare,* cu viteză de sedimentare și număr de turații pe secundă din ce în ce mai mare.

Este necesar de subliniat că sedimentarea gravitațională, simplă, se aplică exclusiv în cazul sistemelor eterogene cu particule mari. În vederea analizei disperse a sistemelor coloidale și mai ales macromoleculare se utilizează sedimentarea centrifugală. Prin centrifugare viteza de sedimentare crește proporțional cu un *factor* β *de accelerare,* dat de relația :

$$\beta = \omega^2 x/g, \quad (3)$$

în care $\omega^2 x$ este *accelerația centrifugală* (ω este *viteza unghiulară* și x raza respectivă) iar g accelerația căderii libere. Pe de altă parte *viteza* v_c *de sedimentare centrifugală* este dată de relația :

$$v_c = \beta v, \quad (4)$$

în care v este *viteza de sedimentare gravitațională.*

De regulă pentru viteza v de sedimentare centrifugală se folosește relația :

$$v_c = \omega^2 x S, \quad (5)$$

în care factorul :

$$S = \frac{v_c}{\omega^2 x} \text{ (secunde)}, \quad (6)$$

egal cu raportul dintre viteza de sedimentare centrifugală și accelerația centrifugală, se numește *constantă de sedimentare* sau *svedberg.* Denumirea acestei constante a fost atribuită în onoarea fizico-chimistului suedez T h e o d o r S v e d b e r g care a construit în 1923 prima ultracentrifugă, cu ajutorul căreia a determinat masele moleculare ale unor substanțe macromoleculare (premiul N o b e l pentru chimie în 1926).

Constanta S v e d b e r g poate fi dată şi de relaţia :

$$S = \frac{Ms}{b} \text{ (secunde)}, \tag{7}$$

în care Ms este viteza de sedimentare şi b acceleraţia centrifugală, iar unitatea S v e d b e r g este unitatea de timp egală cu 10^{-13} s. În cazul multor proteine unitatea S este cuprinsă între 10^{-13} s şi 100.10^{-13}s.

În ultima vreme s-au construit ultracentrifuge al căror rotor funcţionează în vid înaintat, fiind acţionat de cîmpul magnetic al unui *solenoid*. Rotorul este confecţionat din aliaje foarte dure, are dimensiuni cît mai mici şi o formă cît mai aerodinamică pentru reducerea la maximum a frecării. Trebuie amintit faptul că astfel de ultracentrifuge sînt prevăzute cu instalaţii auxiliare de răcire, termostatare şi înregistrare fotografică a variaţiilor *gradientului de concentraţie*. Separarea unor enzime, virusuri şi a unor componente biochimice intracelulare se datoreşte între altele şi utilizării acestor ultracentrifuge moderne de înaltă tehnicitate.

1.2.2.1.2.3. *Filtrare*. Un sistem eterogen oarecare solid-lichid este trecut în cantităţi mici peste un filtru de hîrtie sau de material ceramic (porţelan etc.). Diametrul particulelor solide fiind mai mare decît cel al porilor filtrului folosit, are loc depunerea acestor particule pe suprafaţa filtrului sub formă de *reziduu*, iar lichidul trece prin pori, formînd filtratul.

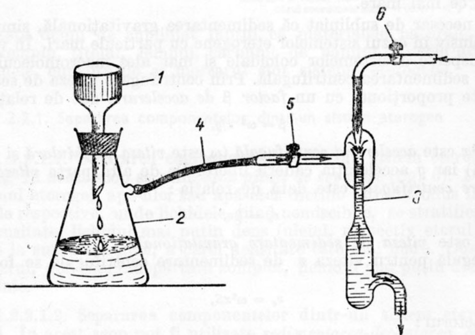


Fig. 8. Instalaţie pentru filtrare în vid :
1 – pîlnie B ü c h n e r; *2* – vas de trompă ; *3* – trompă de apă ; *4* – tub de cauciuc; *5* şi *6* – robinete.

Viteza de filtrare se poate mări fie prin *filtrare sub presiune* (prin creşterea presiunii care se exercită asupra suspensiei în timpul filtrării), fie prin *filtrare la trompă* (prin micşorarea presiunii dedesubtul suspensiei în cursul filtrării). În primul caz se folosesc *filtre-prese*, ca la fabricarea zahărului din sfeclă de zahăr, iar pentru filtrare la trompă se utilizează instalaţia reprezentată în figura 8. Menţionăm că, după terminarea fil-

trării, este desfăcută mai întîi legătura tubului de cauciuc *4* cu vasul de trompă *2* şi apoi se închide robinetul *6* al conductei de apă.

1.2.2.1.3. **Separarea componentelor dintr-un sistem eterogen solid$_1$-solid$_2$.** Componentele acestui sistem se separă prin *vînturare*, prin *cernere* cu site din ce în ce mai dese, prin *triaj magnetic*, prin *dizolvare fracţionată* sau prin *cristalizare fracţionată*, ultimele două metode de fracţionare fiind *selective*.

1.2.2.1.3.1. *Triaj magnetic.* Separarea piliturii de fier din sistemul eterogen pilitură de fier-floare de sulf, realizată cu ajutorul unui magnet, se numeşte triaj magnetic. Acest procedeu se utilizează cînd sistemul eterogen conţine substanţe *fero-para-* şi *diamagnetice*. Referindu-ne, de exemplu, la un minereu de fier, acesta este lăsat să cadă între polii unui electromagnet puternic. Minereul este alcătuit din Fe_3O_4 care este feromagnetic, Fe_2O_3 şi FeS_2 care sînt paramagnetice şi *gangă* în care există SiO_2, $CaCO_3$, $CaSO_4$ etc. care sînt *diamagnetice*. Particulele substanţelor fero- şi paramagnetice sînt atrase de electromagnet, în timp ce particulele compuşilor diamagnetici sînt respinse.

1.2.2.1.3.2. *Dizolvare fracţionată.* Sistemul eterogen pilitură de fier-floare de sulf se introduce într-un pahar B e r z e l i u s, unde se adaugă CS_2, amestecîndu-se cu o vergea de sticlă pînă la dizolvarea completă a sulfului. În urma filtrării pilitura de fier rămîne pe hîrtia de filtru, iar soluţia de sulf în disulfură de carbon trece în paharul de filtrare. Prin evaporarea acestei soluţii într-un *cristalizor* de sticlă sau într-o capsulă de porţelan se formează şi se depun cristale de sulf ortorombic (sulf α).

1.2.2.1.3.3. *Cristalizare fracţionată.* Sistemul eterogen, format dintr-o substanţă de bază şi o serie de impurităţi, este introdus într-un solvent adecvat, încălzit pînă aproape de fierbere şi apoi filtrat. Prin filtrare impurităţile insolubile rămîn pe hîrtia de filtru, iar cele solubile trec în filtrat odată cu substanţa de bază. Filtratul este lăsat să se răcească treptat în cristalizoare sau capsule speciale de porţelan. Astfel, substanţa de bază se depune sub formă de cristale frumoase, în timp ce impurităţile solubile rămîn în continuare în soluţie. Soluţia respectivă care conţine restul substanţei de bază şi impurităţile solubile reprezintă laolaltă *apele mume*.

Cristalele astfel obţinute se redizolvă într-o cantitate de solvent fierbinte şi, după filtrare, soluţia rezultată este concentrată prin evaporare. Aceste operaţii se repetă de atîtea ori, pînă cînd punctul de fuziune al cristalelor rezultate rămîne constant.

1.3. FENOMENE FIZICE ŞI FENOMENE CHIMICE

Un fenomen al naturii (gr. *phainomenon*, ceea ce apare) *este manifestarea exterioară a acelei laturi a esenţei care poate fi cunoscută nemijlocit.* În cele ce urmează, din înlănţuirea complexă a fenomenelor naturii, vom alege, în vederea studierii, numai fenomenele fizice şi cele chimice.

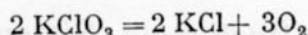
1.3.1. FENOMENE FIZICE

Fenomenele în cursul cărora compoziția chimică a substanțelor rămîne neschimbată se numesc fenomene fizice. Dilatarea-contractarea, topirea-solidificarea, fierberea-condensarea vaporilor, sublimarea-desublimarea, magnetizarea-demagnetizarea, electrizarea și *evaporarea* sînt cîteva exemple de fenomene fizice. Grupurile de fenomene fizice *antagoniste* exemplificate se mai numesc și *fenomene fizice-perechi.*

1.3.2. FENOMENE CHIMICE

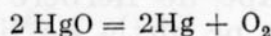
Fenomenele în cursul cărora compoziția chimică a substanțelor se schimbă se numesc fenomene chimice sau reacții chimice și se reprezintă prin ecuații chimice. Reacțiile chimice, în funcție de anumiți parametri, sînt de mai multe feluri. Astfel, după starea de agregare a reactanților, reacțiile sînt *omogene* și *eterogene*: omogene, cînd reactanții se află în aceeași stare de agregare și eterogene, cînd stările de agregare diferă ; după semnul căldurii de reacție, reacțiile sînt *exoterme* și *endoterme*, după numărul moleculelor reactante, *monomoleculare* (de ordinul I), *bimoleculare* (de ordinul II), *trimoleculare* (de ordinul III), după mecanismul de reacție, *ionice, catalizate, în lanț*, etc., iar după felul proceselor desfășurate, de *descompunere, combinare, substituție simplă, substituție dublă, adiție, condensare, dismutație* (disproporționare), *neutralizare, hidroliză, diazotare, precipitare, complexare, oxidare-reducere* etc.

Prin încălzire, de exemplu, $KClO_3$ se descompune în KCl și O_2 :



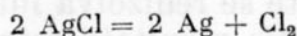
$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3O_2$$

și HgO în elementele componente :

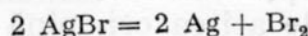


$$2\,HgO = 2Hg + O_2$$

Descompunerile chimice exemplificate, efectuîndu-se la încălzirea unor combinații chimice, se numesc *descompuneri termice.* Descompunerea chimică se datorește și altor factori, cum sînt, de exemplu, lumina, unele enzime etc. De exemplu, *fotografierea* se bazează pe *fotoliză*, adică pe descompunerea fotochimică a halogenurilor de argint AgCl și AgBr în elemente :

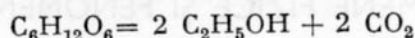


$$2\,AgCl = 2\,Ag + Cl_2$$



$$2\,AgBr = 2\,Ag + Br_2$$

iar descompunerea enzimatică a glucozei $C_6H_{12}O_6$ în etanol C_2H_5OH și dioxid de carbon CO_2 se datorește *zimazei* din drojdia de bere (Saccharomyces cerevisiae) :

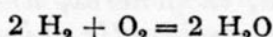


$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$

Întrucît produsul principal al reacției de mai sus este C_2H_5OH, reacția se numește *fermentație alcoolică.*

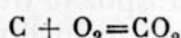
Cînd un compus chimic se descompune în combinații chimice mai simple sau chiar în elemente chimice reacția respectivă se numește descompunere chimică.

Prin încălzire H_2 și O_2 se combină între ei, dînd H_2O :



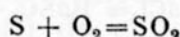
$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$

Prin arderea carbonului rezultă CO_2 :



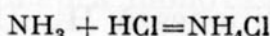
$$C + O_2 = CO_2$$

și prin arderea sulfului SO_2 :



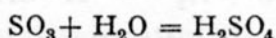
$$S + O_2 = SO_2$$

La temperatură obișnuită NH_3 se combină cu HCl, dînd NH_4Cl :



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

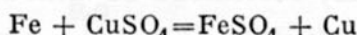
și SO_3 se combină cu H_2O cu formare de H_2SO_4 :



$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

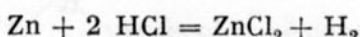
Cînd două sau mai multe elemente chimice, respectiv combinații chimice, interacționează chimic, dînd compuși chimici care se deosebesc de substanțele inițiale, reacția se numește de combinare chimică.

Cînd se introduce o sîrmă de Fe într-o soluție de $CuSO_4$, ionii Cu^{2+} din soluție sînt înlocuiți cu o cantitate echivalentă de ioni Fe^{2+}, formîndu-se $FeSO_4$, iar cuprul metalic, rezultat prin reducerea ionilor Cu^{2+}, se depune sub forma unui strat foarte subțire la suprafața sîrmei, pînă la nivelul la care aceasta a fost imersă în soluție. Reacția care are loc se reprezintă prin ecuația chimică :



$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$

Dacă se toarnă o soluție apoasă de HCl peste granule de Zn, metalul respectiv este atacat cu formare de $ZnCl_2$ și H_2 care se degajă :



$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2$$

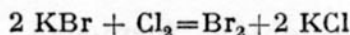
sau



$$Zn + 2\,H^+ + 2\,Cl^- \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,Cl^- + H_2$$

Atomii de Zn sînt oxidați la ioni Zn^{2+} pe seama ionilor H^+, mai precis, a ionilor de hidroniu H_3O^+ (proveniți în interacțiunea moleculelor de HCl cu cele de H_2O : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$). Ionii H_3O^+ sînt reduși la atomi de H, din care se formează apoi molecule H_2.

Dacă într-o eprubetă în care se află o soluție apoasă de KCl sau de KI se toarnă cîteva picături de CS_2 și puțină *apă de clor* ($Cl_2 + H_2O$), halogenurile amintite sînt oxidate la halogenii respectivi pe seama diclorului care este redus la ioni clorură (Cl^-) :



$$2\,KBr + Cl_2 = Br_2 + 2\,KCl$$

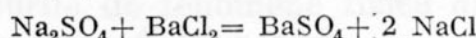


$$2\,KI + Cl_2 = I_2 + 2\,KCl$$

Reacțiile de mai sus în care ionii Fe^{2+} înlocuiesc ionii Cu^{2+} din soluție, atomii de Zn sînt oxidați la ioni Zn^{2+} pe seama ionilor H_3O^+ din soluție, iar Cl_2 din apa de clor substituie halogenii Br și I mai puțin electronegativi decît acesta, sînt exemple de reacții de substituție simplă.

Reacția în care ionii unui metal mai activ înlocuiesc în soluție ionii altui metal mai puțin activ sau, în general, un element activ înlocuiește alt element mai puțin activ dintr-o combinație chimică se numește de substituție simplă.

Prin amestecarea unei soluții apoase de Na_2SO_4 cu o soluție de $BaCl_2$ se formează un precipitat alb, practic insolubil în apă, de $BaSO_4$ și NaCl care, fiind solubilă în apă, rămîne în soluție:



$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2\,NaCl$$

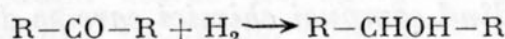
Reacția în care cationii a două săruri în soluție apoasă se înlocuiesc reciproc se numește de substituție dublă.

Aldehidele și cetonele adiționează H_2. De exemplu, o aldehidă alifatică, R—CHO, adiționează H_2, dînd un alcool primar, $R-CH_2OH$:



$$R-CHO + H_2 \longrightarrow R-CH_2OH$$

iar o cetonă alifatică R—CO—R adiționează H_2 cu formarea unui alcool secundar, R—CHOH—R:

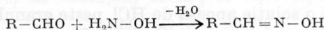


$$R-CO-R + H_2 \longrightarrow R-CHOH-R$$

Reacțiile exemplificate mai sus, în care H_2 *este adiționat la dubla legătură carbonilică* $\left(\rangle C=O\right)$, *se numesc de adiție.*

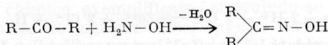
Aldehidele și cetonele adiționează la dubla legătură carbonilică și alte substanțe ca, de exemplu, H_2O, H_2O_2, R—OH, H—CN, $NaHSO_3$ etc.

Aldehidele și cetonele alifatice interacționează chimic, de exemplu, cu hidroxilamina H_2N-OH, formîndu-se *aldoxime*, R—CH=N—OH și H_2O:



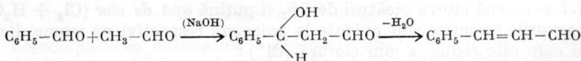
$$R-CHO + H_2N-OH \xrightarrow{-H_2O} R-CH=N-OH$$

iar cetonele alifatice formează *cetoxime*, $R_2C=N-OH$ și H_2O:



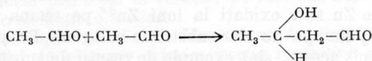
$$R-CO-R + H_2N-OH \xrightarrow{-H_2O} R_2C=N-OH$$

Benzaldehida, C_6H_5-CHO, interacționează cu acetaldehida, CH_3-CHO, în mediu bazic, formîndu-se o aldehidă-alcool, numită și *aldol*, iar reacția se numește *aldolizare*. Aldolul format trece apoi în *aldehidă cinamică* (fenilpropenal):

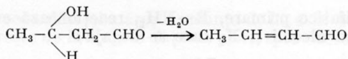


$$C_6H_5-CHO + CH_3-CHO \xrightarrow{(NaOH)} C_6H_5-CH(OH)-CH_2-CHO \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-CH=CH-CHO$$

În mod analog, acetaldehida formează aldolul, numit *aldehidă β-hidroxibutirică*, care trece în *aldehidă crotonică* (butenal) și de aceea reacția se numește *crotonizare*:



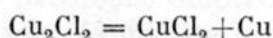
$$CH_3-CHO + CH_3-CHO \longrightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO$$



Reacțiile de formare a aldoximelor, cetoximelor, aldehidei cinamice și a aldehidei crotonice, cu eliminarea apei în toate cazurile amintite, se numesc de condensare.

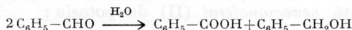
Aldehidele și cetonele dau și alte reacții de condensare despre care se va vorbi în cap. 18 (Reacții de condensare).

Săruri ale Cu^+, fiind instabile, trec în săruri ale Cu^{2+} și Cu metalic. De exemplu, diclorura de dicupru monovalent, Cu_2Cl_2, trece în diclorură de cupru divalent, $CuCl_2$ și Cu metalic:

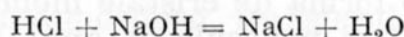


În această reacție numită de *dismutație* (disproporționare) unii ioni de Cu^+ sînt oxidați la ioni Cu^{2+}, pe seama altor ioni Cu^+ care sînt reduși la atomi Cu. Altfel spus reacția de dismutație este o reacție de *autooxidare-autoreducere* (autoredox).

Și moleculele unei substanțe organice pot fi oxidate, în anumite condiții, pe seama altor molecule ale aceleiași substanțe care sînt reduse. Un exemplu de acest fel este dat de reacția Cannizzaro, în care unele molecule de benzaldehidă C_6H_5-CHO sînt oxidate la acid benzoic C_6H_5-COOH, pe seama altor molecule ale benzaldehidei care sînt reduse la alcool benzilic $C_6H_5-CH_2OH$:

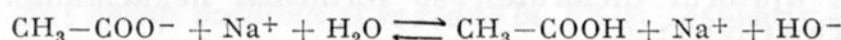


Acizii și bazele interacționează, dînd săruri și apă. De exemplu, HCl reacționează cu NaOH, dînd NaCl și H_2O:



Reacțiile dintre acizi și baze cu formare de săruri și apă se numesc de neutralizare.

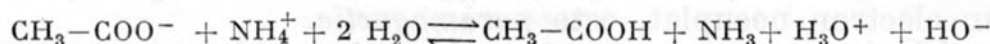
Acetatul de sodiu, $CH_3-COONa$, în soluție apoasă se descompune, conform ecuației chimice:



clorura de amoniu, NH_4Cl, în soluție apoasă este descompusă, potrivit ecuației chimice:



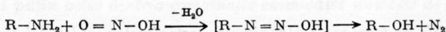
și acetatul de amoniu $CH_3-COONH_4$ în soluție apoasă este descompus după ecuația chimică:



În reacțiile reversibile exemplificate reacția (→) reprezintă *hidroliza* (gr. *hydor*, *hydastos*, apă + gr. *lysis*, descompunere), iar reacția inversă (←) reprezintă neutralizarea.

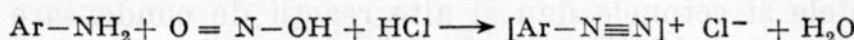
Sărurile care se descompun sub acțiunea apei se numesc *hidrolizabile.*

Aminele alifatice primare, $R-NH_2$, reacţionează cu acidul azotos, $O=N-OH$, dînd alcooli şi N_2 care se degajă:



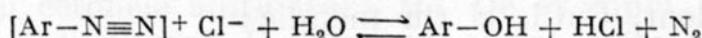
$$R-NH_2 + O=N-OH \xrightarrow{-H_2O} [R-N=N-OH] \longrightarrow R-OH + N_2$$

Aminele aromatice primare, $Ar-NH_2$, reacţionează cu $O=N-OH$ în mediu de HCl, dînd *clorură de diazoniu*, $[Ar-N\equiv N]^+ Cl^-$, şi apă:



$$Ar-NH_2 + O=N-OH + HCl \longrightarrow [Ar-N\equiv N]^+ Cl^- + H_2O$$

Clorura de diazoniu prin hidroliză, la fierbere, formează fenol şi N_2 care se degajă:



$$[Ar-N\equiv N]^+ Cl^- + H_2O \rightleftharpoons Ar-OH + HCl + N_2$$

Reacţiile de mai sus în care se degajă azot se numesc reacţii de diazotare.

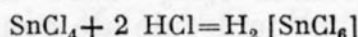
Cînd reacţionează $AgNO_3$ cu HCl se formează un precipitat de AgCl, care este alb, brînzos şi se înnegreşte la lumină:



$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$

Reacţiile în care se formează un precipitat practic insolubil se numesc reacţii de precipitare.

Tetraclorura de staniu, $SnCl_4$, reacţionează cu o soluţie de HCl, formîndu-se combinaţia complexă numită acid hexaclorostanic:



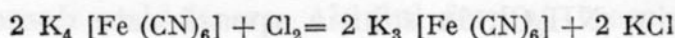
$$SnCl_4 + 2\ HCl = H_2[SnCl_6]$$

Cianura de fier (II) reacţionează cu KCN în exces, formînd combinaţia complexă numită *hexacianoferat* (II) de potasiu:



$$Fe(CN)_2 + 4\ KCN = K_4\ [Fe(CN)_6]$$

Hexacianoferatul (II) de potasiu, cel mai însemnat complex al fierului divalent, se prezintă sub formă de cristale monoclinice, galbene, solubile în apă. Cristalizează cu trei molecule de apă: $K_4[Fe(CN)_6] . 3H_2O$. Este o combinaţie complexă foarte stabilă şi, deoarece nu pune în libertate ioni CN^-, este netoxică. Stabilitatea sa se datoreşte faptului că ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ are 36 electroni cuplaţi (24+12), ca atomul de kripton, fiind deci *diamagnetic*. Prin oxidarea hexacianoferatului (II) de potasiu, de exemplu, cu ajutorul diclorului, se formează hexacianoferat (III) de potasiu, $K_3[Fe(CN)_6]$:

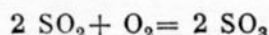


$$2\ K_4\ [Fe\ (CN)_6] + Cl_2 = 2\ K_3\ [Fe\ (CN)_6] + 2\ KCl$$

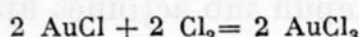
Hexacianoferatul (III) de potasiu se prezintă sub formă de cristale roşii, solubile în apă. Acest complex este nestabil, punînd în libertate ioni CN^- şi de aceea este toxic. Instabilitatea sa se datoreşte faptului că ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ este instabil, deoarece are 35 electroni (23 + 12), cu unul mai puţin decît kriptonul şi ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Anionul complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$, avînd un electron necuplat, este *paramagnetic*.

Reacţiile în care se formează combinaţii complexe se numesc reacţii de complexare.

Reacţiile:

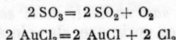


$$2\ SO_2 + O_2 = 2\ SO_3$$



$$2\ AuCl + 2\ Cl_2 = 2\ AuCl_3$$

sînt oxidări deoarece sulful își mărește valența de la 4 la 6 față de oxigen, iar aurul și-o mărește de la 1 la 3 față de clor, spre deosebire de reacțiile inverse:



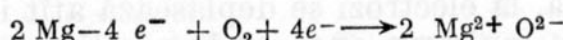
$$2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2$$

$$2\,AuCl_3 = 2\,AuCl + 2\,Cl_2$$

care sînt reduceri, deoarece sulful își micșorează valența de la 6 la 4 față de oxigen, iar aurul și-o micșorează de la 3 la 1 față de clor.

Orice reacție de oxidare este însoțită de o reacție de reducere: unul dintre reactanți este oxidat pe seama celuilalt reactant care este redus.

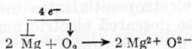
Substanța care cedează electroni se oxidează, iar cea care primește electronii cedați se reduce. De exemplu, Mg care cedează electronii de valență, se oxidează, iar oxigenul, care primește electronii cedați, se reduce, atomii ambelor elemente transformîndu-se în ioni:



$$2\,Mg - 4\,e^- + O_2 + 4e^- \longrightarrow 2\,Mg^{2+}\,O^{2-}$$

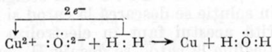
Oxidarea magneziului este, de fapt, o reacție redox, adică de oxidare a acestui metal pe seama dioxigenului care este redus la ioni.

Transferul electronilor de la Mg la O_2 se poate reprezenta astfel:



$$2\,Mg + O_2 \xrightarrow{4\,e^-} 2\,Mg^{2+}\,O^{2-}$$

Reducerea oxidului de cupru (II) cu ajutorul dihidrogenului la Cu metalic poate fi reprezentată astfel:



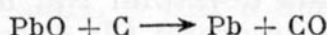
$$Cu^{2+}:O:^{2-} + H:H \xrightarrow{2\,e^-} Cu + H:O:H$$

Oxidul de cupru (II) este redus la Cu metalic datorită dihidrogenului care este oxidat la oxid de dihidrogen, transferul celor doi electroni efectuîndu-se de la molecula dihidrogenului la ionul Cu^{2+}.

În reacțiile:



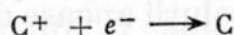
$$Fe_2O_3 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,H_2O$$



$$PbO + C \longrightarrow Pb + CO$$

Fe_2O_3 și PbO sînt *agenți oxidanți* și *se reduc* la Fe și respectiv Pb, în timp ce H_2 și C sînt *agenți reducători* și se oxidează la H_2O și respectiv la CO pe seama agenților oxidanți.

Acționați de un cîmp electric, cationii, C^+, și anionii, A^-, sînt atrași primii la catod (—) și ultimii la anod (+), unde au loc *reacții electrochimice*, cunoscute mai ales sub numele de *reacții primare de electrod*. Astfel, la catod cationii primesc un număr de electroni, egal cu cel al sarcinilor lor electrice pozitive și se transformă în atomi:



$$C^+ + e^- \longrightarrow C$$

Reacția electrochimică în care cationii primesc la catod electroni transformîndu-se în atomi se numește reacție de reducere catodică. În același timp anionii cedează anodului sarcinile lor electrice negative și se transformă în atomi:



$$A^- \longrightarrow A + e^-$$

electronii cedaţi ajungînd prin intermediul anodului la catod, iau parte la reducerea cationilor.

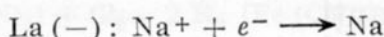
Reacţia electrochimică în care anionii cedează sarcinile lor electrice transformîndu-se în atomi sau radicali acizi se numeşte reacţie de oxidare anodică. Datorită reacţiilor primare de electrod se formează produşi aşa-zişi *primari*, care iau parte la desfăşurarea unor *reacţii chimice* numite *reacţii secundare*, în cursul cărora iau naştere produşi secundari stabili.

Electroliza (de la electro + gr. *lysis*, descompunere) *reprezintă ansamblul reacţiilor care au loc la electrozi sub acţiunea unui cîmp electric aplicat.* În cursul electrolizei care este, de fapt, un proces fizico-chimic de tip redox (reducere catodică şi oxidare anodică), din electrolit iau naştere substanţe care se deosebesc de acesta şi se separă la electrozi.

Odată cu ionii eliberaţi din reţeaua cristalină a electroliţilor, după dizolvarea lor în apă, la electrozi se deplasează atît ionii H_3O^+ cît şi ionii HO^-, proveniţi prin ionizarea apei, unde aceştia se descarcă de sarcinile lor electrice.

S-a constatat că, în condiţii experimentale identice, electropozitivitatea metalelor este un factor determinant în descărcarea ionilor lor la catod. Altfel spus cu cît electropozitivitatea metalelor este mai mare, cu atît ionii acestor metale se descarcă electric mai greu. De exemplu, ionii metalelor alcaline — cele mai electropozitive dintre metale — se descarcă cel mai greu. Astfel, în electroliza soluţiilor apoase ale sărurilor unor metale ca cele alcaline, de exemplu, care sînt situate în *seria activităţii metalelor* (seria lui A. Volta şi N. Beketov) în stînga dihidrogenului, ionii de hidroniu H_3O^+ din soluţie se descarcă la catod şi nicidecum ionii metalelor alcaline. Datorită acestui fapt în electroliza soluţiilor apoase ale sărurilor metalelor alcaline la catod se degajă H_2 gazos. Pe de altă parte cînd în soluţia din electrolizor pe lîngă ionii HO^- există şi alţi ioni negativi ca, de exemplu, NO_3^- şi SO_4^{2-}, ionii HO^- sînt cei care se descarcă la anod, degajîndu-se O_2 gazos. În cele ce urmează sînt amintite cîteva exemple de reacţii de tip redox care au loc în cursul electrolizei. Astfel, în electroliza clorurii de sodiu topite se descarcă la catod ionii Na^+ din topitură, depunîndu-se apoi sub formă de atomi Na, iar la anod se descarcă ionii Cl^- şi se depun sub formă de atomi Cl. Aceştia din urmă se unesc apoi între ei, formîndu-se molecule diatomice şi degajîndu-se Cl_2 gazos.

Altfel spus la electrozi au loc reacţiile primare :

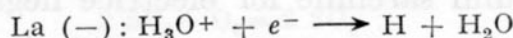

$$\text{La } (-): Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

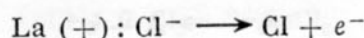

$$\text{La } (+): Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$$

şi o singură reacţie secundară numai la anod

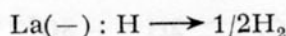

$$Cl \longrightarrow 1/2Cl_2$$

În cazul electrolizei unei soluţii apoase de NaCl, transportul curentului electric se datorește mai ales ionilor Na^+ şi Cl^- şi într-o măsură mai mică ionilor H_3O^+ şi HO^-, proveniţi din apă în urma ionizării acesteia. Au loc reacţiile primare :

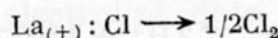

$$\text{La } (-): H_3O^+ + e^- \longrightarrow H + H_2O$$


$$\text{La } (+): Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$$

şi reacţiile secundare



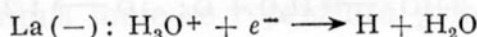
$$La(-): H \longrightarrow 1/2H_2$$



$$La_{(+)}: Cl \longrightarrow 1/2Cl_2$$

Deoarece potenţialul sodiului (2,66 volţi) este mai mare decît cel al hidrogenului (0,41 volţi), ionii acestuia din urmă sînt cei care se descarcă. În acelaşi timp ionii HO^- interacţionează cu ionii Na^+, formîndu-se NaOH. Prin urmare, în electroliza soluţiei apoase de NaCl rezultă H_2 şi Cl_2 în stare gazoasă şi NaOH.

În electroliza unei soluţii concentrate de HCl la o tensiune aplicată de 1,36 volţi, într-un electrolizor cu electrozi inatacabili, de exemplu, de platină, au loc reacţiile primare:

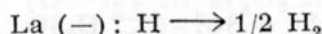


$$La\,(-): H_3O^+ + e^- \longrightarrow H + H_2O$$

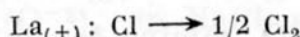


$$La_{(+)}: Cl^- \cdot 4\,H_2O \longrightarrow Cl + e^- + 4\,H_2O$$

şi reacţiile secundare:



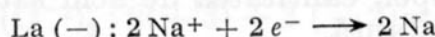
$$La\,(-): H \longrightarrow 1/2\,H_2$$



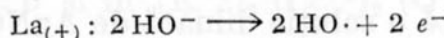
$$La_{(+)}: Cl \longrightarrow 1/2\,Cl_2$$

Pe măsură ce electroliza acestei soluţii se desfăşoară în timp, concentraţia acidului clorhidric din soluţie scade.

În electroliza hidroxidului de sodiu NaOH în stare topită au loc reacţiile primare:

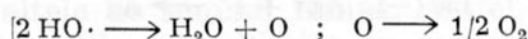


$$La\,(-): 2\,Na^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na$$



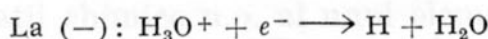
$$La_{(+)}: 2\,HO^- \longrightarrow 2\,HO\cdot + 2\,e^-$$

şi reacţiile secundare numai la anod:

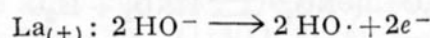


$$2\,HO\cdot \longrightarrow H_2O + O \quad ; \quad O \longrightarrow 1/2\,O_2$$

Cînd este electrolizată o soluţie apoasă de NaOH, transportul curentului electric se datoreşte mai ales ionilor Na^+ şi HO^-, proveniţi prin dizolvarea unui cristal de NaOH, şi într-o măsură mult mai mică ionilor H_3O^+ şi HO^-, proveniţi din apă în urma ionizării acesteia. Au loc reacţiile primare:

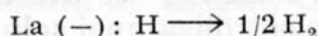


$$La\,(-): H_3O^+ + e^- \longrightarrow H + H_2O$$

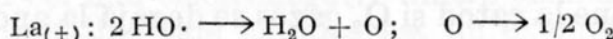


$$La_{(+)}: 2\,HO^- \longrightarrow 2\,HO\cdot + 2e^-$$

şi reacţiile secundare:

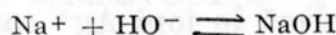


$$La\,(-): H \longrightarrow 1/2\,H_2$$



$$La_{(+)}: 2\,HO\cdot \longrightarrow H_2O + O; \quad O \longrightarrow 1/2\,O_2$$

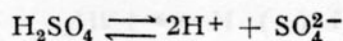
iar în soluţie se stabileşte echilibrul chimic:



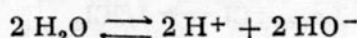
$$Na^+ + HO^- \rightleftharpoons NaOH$$

Prin urmare, în electroliza unei soluţii diluate de NaOH are loc, de fapt, electroliza apei care este descompusă astfel în elementele sale componente, cantitatea de bază rămînînd constantă pe toată durata electrolizei.

Ştiindu-se că într-o soluţie de H_2SO_4 se stabilesc echilibrele chimice :

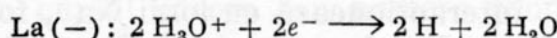


$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{2-}$$



$$2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,HO^-$$

să studiem electroliza acestei soluţii. Au loc reacţiile primare :

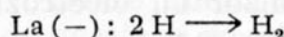


$$La\,(-) : 2\,H_3O^+ + 2e^- \longrightarrow 2\,H + 2\,H_2O$$

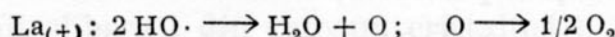


$$La_{(+)} : 2\,HO^- \longrightarrow 2\,HO\cdot + 2\,e^-$$

şi reacţiile secundare :

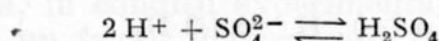


$$La\,(-) : 2\,H \longrightarrow H_2$$



$$La_{(+)} : 2\,HO\cdot \longrightarrow H_2O + O\,; \quad O \longrightarrow 1/2\,O_2$$

La tensiunea electrică, la care are loc electroliza acestei soluţii, la anod se descarcă ionii HO^- şi nicidecum ionii SO_4^{2-}, iar în soluţie se stabileşte echilibrul chimic :

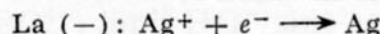


$$2\,H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2SO_4$$

astfel încît cantitatea de H_2SO_4 rămîne constantă. În electroliza acestei soluţii se produce, de fapt, electroliza apei care este descompusă în elementele componente.

Ţinîndu-se seama de cele amintite mai sus, se poate trage concluzia că ori de cîte ori se electrolizează soluţii diluate de acizi sau de baze, are loc, de fapt, electroliza apei, cantitatea de acid sau de bază din soluţiile respective rămînînd constantă.

Cînd este electrolizată o soluţie diluată de $AgNO_3$ într-un electrolizor cu electrozi de platină, au loc reacţiile primare :

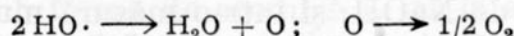


$$La\,(-) : Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$



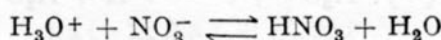
$$La_{(+)} : 2\,HO^- \longrightarrow 2\,HO\cdot + 2\,e^-$$

şi reacţiile secundare numai la anod :



$$2\,HO\cdot \longrightarrow H_2O + O\,; \quad O \longrightarrow 1/2\,O_2$$

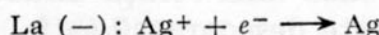
iar ionii H_3O^+, rămaşi în soluţie, interacţionează cu ionii NO_3^-, formîndu-se HNO_3 :



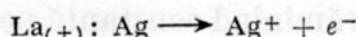
$$H_3O^+ + NO_3^- \rightleftharpoons HNO_3 + H_2O$$

De subliniat este faptul că Ag, fiind situat în dreapta dihidrogenului în seria activităţii metalelor, ionii Ag^+ se descarcă la catod şi nicidecum ionii H_3O^+. Prin urmare, în electroliza unei soluţii de $AgNO_3$, în condiţiile amintite, Ag se depune la catod şi O_2 gazos se degajă la anod.

În electroliza unei soluţii de $AgNO_3$ într-un electrolizor cu anod de argint, acest electrod se dizolvă treptat, pînă la dispariţia sa totală, deoarece atomii de Ag se transformă în ioni Ag^+ care trec în soluţie. Au loc reacţiile :



$$La\,(-) : Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$



$$La_{(+)} : Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$$

Cantitatea de Ag depusă la catod este egală cu cea transformată în ioni la anod.

Variatele exemple de electroliză date mai sus subliniază în mod concret reacțiile de tip redox care au loc în acest proces fizico-chimic la ambii electrozi (reducere catodică + oxidare anodică). Despre legile și aplicațiile electrolizei se va vorbi în 9.3.

În strînsă legătură cu reacțiile de tip redox este noțiunea de *număr de oxidare* numit și *stare de oxidare, treaptă de oxidare* sau *valență electrochimică*. Astfel, numărul de oxidare (n.o.) al unui element din molecula oricărei substanțe este egal cu zero și se reprezintă prin această cifră scrisă sus și în dreapta simbolului chimic al elementului respectiv: Li^0, Be^0, Al^0, H_2^0, O_2^0, F_2^0, N_2^0, P_4^0, C^0 etc. Numărul de oxidare al unui element dintr-o moleculă sau dintr-un compus ionic se reprezintă printr-o cifră arabă, egală cu numărul sarcinilor electrice pozitive (+) sau negative (−), scrisă sus și în dreapta simbolului chimic. De exemplu, în CCl_4, n.o. al carbonului este +4, iar al clorului −1 : $C^{+4}(Cl^{-1})_4$; în SiO_2 n.o. al siliciului este +4 și al oxigenului −2 : $Si^{+4}(O^{-2})_2$; în N_2O_3 n.o. al azotului este +3 și al oxigenului tot −2 : $(N^{+3})_2(O^{-2})_3$; în B_2O_3, n.o. al borului este +3 și al oxigenului tot −2 : $(B^{+3})_2(O^{-2})_3$; în NaCl, n.o. al sodiului este +1 și al clorului −1 : $Na^{+1}Cl^{-1}$; în Na_2CO_3, n.o. al sodiului este +1, al carbonului +4 și al oxigenului −2 : $(Na^{+1})_2C^{+4}(O^{-2})_3$; în $K_2Cr_2O_7$, n.o. al potasiului este +1, al cromului +6 și al oxigenului −2 : $(K^{+1})_2(Cr^{+6})_2(O^{-2})_7$ ș.a.m.d. Din formulele amintite mai sus rezultă că *suma algebrică a n.o. ale elementelor dintr-o combinație chimică este nulă*. De exemplu, în $C^{+4}(Cl^{-1})_4$: $+4 + 4(-1) = 0$, în $(B^{-3})_2(O^{-2})_3$: $2(+3) + 3(-2) = 0$, în $(Na^{+1})_2C^{+4}(O^{-2})_3$: $2(+1) + 4 + 3(-2) = 0$ și în $(K^{+1})_2(Cr^{+6})_2(O^{-2})_7$: $2(+1) + 2(+6) + 7(-2) = 0$.

În unele combinații chimice n.o. al unui element este precedat de semnul plus, iar în altele de semnul minus. Astfel, hidrogenul are n.o. egal cu +1 în combinațiile sale chimice cu nemetalele ca, de exemplu, în H_2O, $(H^{+1})_2O^{-2}$, în H_2O_2, $(H^{+1})_2(O^{-1})_2$ în H_2S, $(H^{+1})_2S^{-2}$ și în NH_3, $N^{-3}(H^{+1})_3$; n.o. al hidrogenului este −1 în hidruri metalice ca, de exemplu, în hidruri ale metalelor alcaline $M^{+1}H^{-1}$ sau M^+H^-, în dihidruri ale metalelor alcalino-pămîntoase $M^{+2}(H^{-1})_2$ și în trihidruri ale lantanidelor $M^{+3}(H^{-1})_3$.

În unele combinații chimice n.o. al unui element are o valoare și în alte combinații chimice altă valoare. De exemplu, n.o. al carbonului este +2 în CO, $C^{+2}O^{-2}$, +4 în CO_2, $C^{+4}(O^{-2})_2$ și −4 în CH_4, $C^{-4}(H^{+1})_4$; în mod analog n.o. al oxigenului este −2 în H_2O, $(H^{+1})_2O^{-2}$, −1 în H_2O_2, $(H^{+1})_2(O^{-1})_2$ și +2 în difluorura de oxigen, OF_2, $O^{+2}(F^{-1})_2$.

Fluorul, fiind cel mai electronegativ dintre elemente, are n.o. egal cu −1 în toate combinațiile sale chimice ca, de exemplu, în monofluorură de clor $Cl^{+1}F^{-1}$, pentafluorură de iod, $I^{+5}(F^{-1})_5$, heptafluorură de iod, $I^{+7}(F^{-1})_7$, octafluorură de osmiu, $Os^{+8}(F^{-1})_8$ și în difluorura de oxigen, amintită mai sus.

N.o. al celorlalți halogeni este tot −1, exceptîndu-se combinațiile halogenilor între ei ca, de exemplu, în monofluorură de brom $Br^{+1}F^{-1}$, în trifluorură de brom $Br^{+3}(F^{-1})_3$, în pentafluorură de brom $Br^{+5}(F^{-1})_5$, în monoclorură de iod $I^{+1}Cl^{-1}$, în triclorură de iod, $I^{+3}(Cl^{-1})_3$ și în mono-

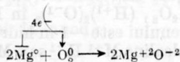
bromură de iod $I^{+1}Br^{-1}$. Sînt exceptați de la această regulă și unii oxizi ai halogenilor ca, de exemplu, dioxidul de clor ClO_2, $Cl^{+4}(O^{-2})_2$, hexoxidul de clor Cl_2O_6, $(Cl^{+6})_2(O^{-2})_6$ (lichid brun-roșcat care fumegă la aer, disociind complet în trioxid de clor ClO_3) și heptoxidul de clor Cl_2O_7, $(Cl^{+7})_2(O^{-2})_7$.

Oxigenul este elementul cel mai electronegativ după fluor, avînd n.o. egal cu -2 în compuși ca, de exemplu, oxidul de sodiu, $(Na^{+1})_2O^{-2}$, dioxidul de titan, $Ti^{+4}(O^{-2})_2$, oxidul de diazot, $(N^{+1})_2O^{-2}$ oxidul de azot, $N^{+2}O^{-2}$, dioxidul de azot, $N^{+4}(O^{-2})_2$, pentoxidul de diazot, $(N^{+5})_2(O^{-2})_5$, hexoxidul de tetrafosfor, $(P^{+3})_4(O^{-2})_6$, decoxidul de tetrafosfor, $(P^{+5})_4(O^{-2})_{10}$, monoxidul de sulf, $S^{+2}O^{-2}$, dioxidul de sulf, $S^{+2}(O^{-2})_2$, trioxidul de sulf, $S^{+6}(O^{-2})_3$, trioxidul dicromic, $(Cr^{+6})(O^{-2})_3$, oxidul de diclor, $(Cl^{+1})_2O^{-2}$, heptoxidul de dimangan $(Mn^{+7})_2(O^{-2})_7$.

Deoarece suma algebrică a n.o. ale elementelor din ionul permanganat, $Mn^{+7}(O^{-2})_4$ este $+7+4(-2)=-1$, anionul respectiv este monovalent. În mod analog în anionul cromat $Cr^{+6}(O^{-2})_4$ suma algebrică a n.o. ale elementelor este $+6+4(-2)=-2$, astfel încît anionul cromat, CrO_4^{2-}, este divalent; în anionul fosfat $P^{+5}(O^{-2})_4$ suma algebrică a n.o. ale elementelor fiind $+5+4(-2)=-3$, anionul fosfat, PO_4^{3-}, este trivalent.

Reacțiile în care se produce un transfer de electroni, numite de aceea și reacții redox, sînt de trei feluri: reacții redox *interatomice* sau *intermoleculare*, reacții de *autoreducere-autooxidare* (de autoredox) și reacții redox *intramoleculare*. Unele dintre aceste reacții redox au fost exemplificate în 1.3.2. La exemplele date se mai pot adăuga și altele ca, de exemplu, cele care urmează.

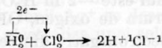
— **Reacții redox interatomice sau intermoleculare.** În astfel de reacții transferul electronilor are loc între atomi, molecule sau ioni diferiți. De exemplu, cînd se oxidează Mg la MgO, transferul electronilor are loc de la atomii de Mg la cei de O:



$$2Mg^{\circ} + O_2^0 \longrightarrow 2Mg^{+2}O^{-2}$$

Mg° este oxidat la starea de oxidare $+2$, pe seama dioxigenului O_2^0 care este redus la starea de oxidare -2.

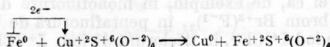
În combinarea dihidrogenului H_2^0 cu diclorul Cl_2, transferul electronilor are loc de la atomii primului element la cei ai ultimului:



$$H_2^0 + Cl_2^0 \longrightarrow 2H^{+1}Cl^{-1}$$

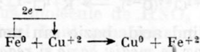
H_2^0 se oxidează la starea de oxidare $+1$, pe seama diclorului care se reduce la starea de oxidare -1.

Reacția de substituție simplă dintre Fe° și $CuSO_4$ cu menționarea n.o. se reprezintă astfel:



$$Fe^0 + Cu^{+2}S^{+6}(O^{-2})_4 \longrightarrow Cu^0 + Fe^{+2}S^{+6}(O^{-2})_4$$

în care atomul Fe^0 este oxidat la starea de oxidare Fe^{+2} din $Fe^{+2}S^{+6}(O^{-2})_4$, pe seama ionului Cu^{+2} care este redus la starea de oxidare zero, transferul electronilor avînd loc de la Fe^0 la Cu^{+2}. Acest transfer poate fi reprezentat și astfel:



$$\overset{2e^-}{Fe^0 + Cu^{+2}} \longrightarrow Cu^0 + Fe^{+2}$$

Deoarece $CuSO_4$ și $FeSO_4$ sînt compuși ionici, reacția de mai sus poate fi reprezentată și astfel:



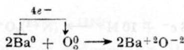
$$Fe^0 + Cu^{2+}SO_4^{2-} \longrightarrow Cu^0 + Fe^{2+}SO_4^{2-}$$

sau



$$Fe^0 + Cu^{2+} \longrightarrow Cu^0 + Fe^{2+}$$

În mod analog oxidarea bariului cu menționarea n.o. se reprezintă prin ecuația:



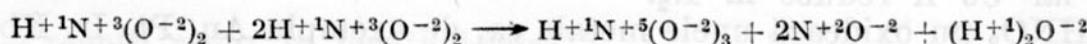
$$\overset{4e^-}{2Ba^0 + O_2^0} \longrightarrow 2Ba^{+2}O^{-2}$$

Cei doi atomi de Ba se oxidează în BaO la starea de oxidare +2, pe seama celor doi atomi ai moleculei de dioxigen care sînt reduși la starea de oxidare −2, datorită celor patru electroni transferați ca în ecuația de mai sus. Oxidul de bariu, fiind un compus ionic, ecuația poate fi scrisă și astfel:



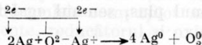
$$2Ba^0 + O_2^0 \longrightarrow 2Ba^{2+}O^{2-}$$

— **Reacții de autooxidare-autoreducere** Un exemplu de reacție de acest fel este reprezentat de autooxidarea unei molecule de HNO_2 la HNO_3, pe seama a două molecule de HNO_2 care se autoreduc la două molecule de oxid de azot NO:



$$H^{+1}N^{+3}(O^{-2})_2 + 2H^{+1}N^{+3}(O^{-2})_2 \longrightarrow H^{+1}N^{+5}(O^{-2})_3 + 2N^{+2}O^{-2} + (H^{+1})_2O^{-2}$$

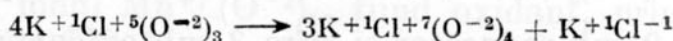
— **Reacții redox intramoleculare.** Oxidul diargentic, $Ag^+O^{2-}Ag^+$, se descompune la cald în Ag^0 și O_2^0 care se degajă:



$$2Ag^+O^{2-}Ag^+ \longrightarrow 4\,Ag^0 + O_2^0$$

Ionii de oxigen O^{2-} din compusul ionic numit oxid diargentic, $Ag^+O^{2-}Ag^+$, cedează electroni ionilor de Ag^+, astfel încît ionii de oxigen se oxidează la dioxigen O_2^0, pe seama ionilor de Ag^+ care sînt reduși la atomi de Ag.

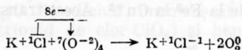
În mod analog cloratul de potasiu, $K^+ClO_3^-$, se descompune la cald în perclorat $K^+ClO_4^-$ și clorură K^+Cl^-. Reacția redox intramoleculară se înțelege mai ușor dacă se menționează n.o.:



$$4K^{+1}Cl^{+5}(O^{-2})_3 \longrightarrow 3K^{+1}Cl^{+7}(O^{-2})_4 + K^{+1}Cl^{-1}$$

Astfel spus trei sferturi din cantitatea de $KClO_3$ se oxidează la $KClO_4$, pe seama restului (1/4) de $KClO_3$ care este redus la KCl; referindu-ne la atomii de Cl, se poate spune că dintre cei patru atomi de Cl^{+5}, trei se oxidează la Cl^{+7}, pe seama celui de-al patrulea, care este redus la $Cl^{-1}(4Cl^{+5} \rightarrow 3Cl^{+7} + Cl^{-1})$.

$KClO_4$ este redus, la rîndul lui, la temperatură ridicată, la KCl, cu degajare de O_2^0:

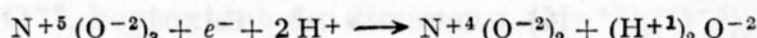


$$K^{+1}Cl^{+7}(O^{-2})_4 \xrightarrow{8e^-} K^{+1}Cl^{-1} + 2O_2^0$$

Mediul de reacție fiind acid, bazic sau neutru, există: *recții redox în mediu acid, reacții redox în mediu bazic* și *reacții redox în mediu neutru*.

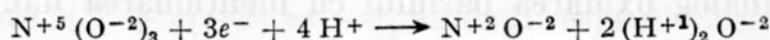
— **reacții redox în mediu acid:**

Anionul $N^{+5}(O^{-2})_3$ este redus în diferite moduri de diferite substanțe în cursul unor reacții ionice. De exemplu, anionul $N^{+5}(O^{-2})_3$ este redus la NO_2:



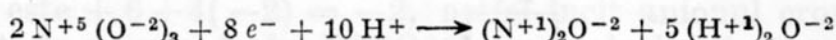
$$N^{+5}(O^{-2})_3 + e^- + 2H^+ \longrightarrow N^{+4}(O^{-2})_2 + (H^{+1})_2O^{-2}$$

la NO:



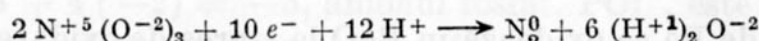
$$N^{+5}(O^{-2})_3 + 3e^- + 4H^+ \longrightarrow N^{+2}O^{-2} + 2(H^{+1})_2O^{-2}$$

la N_2O:



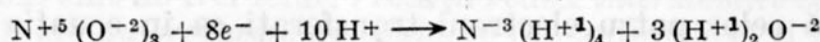
$$2N^{+5}(O^{-2})_3 + 8e^- + 10H^+ \longrightarrow (N^{+1})_2O^{-2} + 5(H^{+1})_2O^{-2}$$

la N_2^0:



$$2N^{+5}(O^{-2})_3 + 10e^- + 12H^+ \longrightarrow N_2^0 + 6(H^{+1})_2O^{-2}$$

și la NH_4^+:

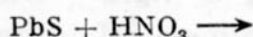


$$N^{+5}(O^{-2})_3 + 8e^- + 10H^+ \longrightarrow N^{-3}(H^{+1})_4 + 3(H^{+1})_2O^{-2}$$

Unele metale, situate în dreapta dihidrogenului, în seria Volta-Beketov, se dizolvă în HNO_3 concentrat, pe care-l reduc la NO_2 și chiar în HNO_3 diluat care este redus la NO; metalele din stînga dihidrogenului din aceeași serie ca, de exemplu, Zn și Mg se dizolvă în HNO_3 diluat, reducîndu-l parțial la N_2O, iar în HNO_3 foarte diluat se dizolvă, de asemenea, acidul fiind redus la ion NH_4^+. Fe și Ni reduc HNO_3 diluat la NO, iar Co îl reduce la N_2.

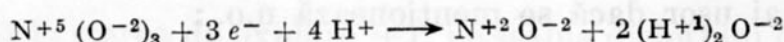
HNO_3 nu oxidează unele metale ca, de exemplu Au, Pt, Ir, Nb, Ta, W, însă oxidează majoritatea nemetalelor, reducîndu-se la NO.

Pentru a scrie ecuația reacției de oxidare a PbS cu HNO_3 diluat la temperatura obișnuită se menționează mai întîi formulele acestor compuși între care se pune semnul plus, semnul egal fiind înlocuit deocamdată printr-o săgeată:



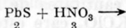
$$PbS + HNO_3 \longrightarrow$$

Coeficientul reducătorului și cel al oxidantului se stabilesc, ținîndu-se seama de faptul că în PbS ionul S^{-2}, fiind reducător, cedează $2\,e^-$, oxidîndu-se la atom S°, iar ionul $N^{+5}(O^{-2})_3$ din molecula HNO_3, primind $3\,e^-$, este redus la $N^{+2}\,O^{-2}$.



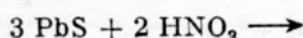
$$N^{+5}(O^{-2})_3 + 3e^- + 4H^+ \longrightarrow N^{+2}O^{-2} + 2(H^{+1})_2O^{-2}$$

Scriindu-se cifra 2 sub reducător și cifra 3 sub oxidant:



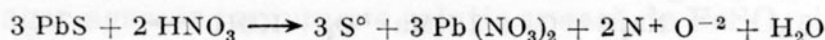
$$\underset{2}{PbS} + \underset{3}{HNO_3} \longrightarrow$$

3 este coeficientul reducătorului și 2 coeficientul oxidantului:



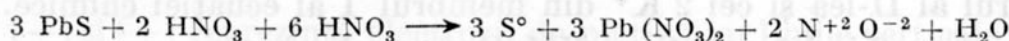
$$3\,PbS + 2\,HNO_3 \longrightarrow$$

Sînt scrise apoi simbolurile şi formulele produşilor de reacţie :



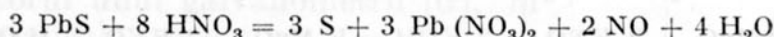
$$3\,PbS + 2\,HNO_3 \longrightarrow 3\,S^{\circ} + 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,N^{+}\,O^{-2} + H_2O$$

În membrul al II-lea al ecuaţiei chimice numărul ionilor $N^{+5}(O^{-2})_3$ fiind 6, pe lîngă cele două molecule de HNO_3 necesare oxidării ionului S^{-2} la atom S°, în membrul I al ecuaţiei sînt necesare încă 6 molecule de HNO_3 :



$$3\,PbS + 2\,HNO_3 + 6\,HNO_3 \longrightarrow 3\,S^{\circ} + 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,N^{+2}\,O^{-2} + H_2O$$

În membrul I al ecuaţiei existînd 8 H^+, numărul moleculelor de apă rezultate este 4. Prin urmare, ecuaţia chimică de mai sus trebuie scrisă astfel :



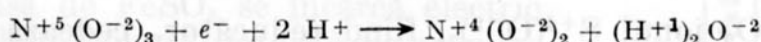
$$3\,PbS + 8\,HNO_3 = 3\,S + 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Pentru a scrie ecuaţia reacţiei de oxidare a PbS prin încălzire cu HNO_3 concentrat :



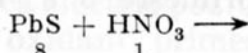
$$PbS + HNO_3 \longrightarrow$$

ionul S^{-2} din PbS fiind reducător, cedează în noile condiţii 8 e^-, oxidîndu-se la $S^{+6}(O^{-2})_4$, iar ionul $N^{+5}(O^{-2})_3$, provenit din HNO_3, primeşte 1 e^- şi se reduce la $N^{+4}(O^{-2})_2$:



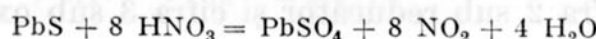
$$N^{+5}(O^{-2})_3 + e^- + 2\,H^+ \longrightarrow N^{+4}(O^{-2})_2 + (H^{+1})_2\,O^{-2}$$

Scriindu-se cifra 8 sub reducător şi cifra 1 sub oxidant :



$$\underset{8}{PbS} + \underset{1}{HNO_3} \longrightarrow$$

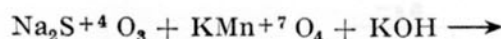
ecuaţia respectivă trebuie scrisă :



$$PbS + 8\,HNO_3 = PbSO_4 + 8\,NO_2 + 4\,H_2O$$

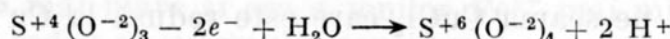
— reacţii redox în mediu bazic:

Pentru a scrie ecuaţia reacţiei dintre sulfitul disodic Na_2SO_3 şi permanganatul de potasiu $KMnO_4$ în mediu bazic se menţionează mai întîi în membrul I al ecuaţiei formulele compuşilor amintiţi, determinîndu-se n.o. ale principalelor elemente, reducătorul şi oxidantul, precum şi coeficienţii acestora :



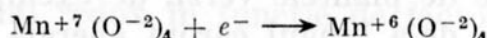
$$Na_2S^{+4}O_3 + KMn^{+7}O_4 + KOH \longrightarrow$$

În Na_2SO_3 ionul $S^{+4}(O^{-2})_3$ fiind reducător, cedează 2 e^-, oxidîndu-se la ionul $S^{+6}(O^{-2})_4$ pe seama unei molecule de H_2O :



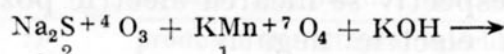
$$S^{+4}(O^{-2})_3 - 2e^- + H_2O \longrightarrow S^{+6}(O^{-2})_4 + 2\,H^+$$

În $KMn^{+7}O_4$ ionul $Mn^{+7}(O^{-2})_4$, fiind oxidant, primeşte 1 e^-, fiind redus la ionul $Mn^{+6}(O^{-2})_4$:



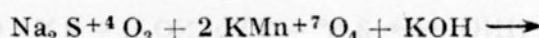
$$Mn^{+7}(O^{-2})_4 + e^- \longrightarrow Mn^{+6}(O^{-2})_4$$

Scriindu-se cifra 2 sub reducător şi cifra 1 sub oxidant :



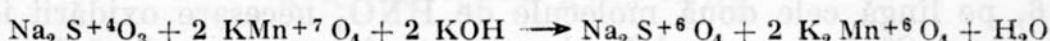
$$\underset{2}{Na_2S^{+4}O_3} + \underset{1}{KMn^{+7}O_4} + KOH \longrightarrow$$

coeficienţii sînt :



$$Na_2S^{+4}O_3 + 2\ KMn^{+7}O_4 + KOH \longrightarrow$$

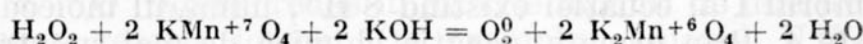
Se menţionează formulele produşilor de reacţie :



$$Na_2S^{+4}O_3 + 2\ KMn^{+7}O_4 + 2\ KOH \longrightarrow Na_2S^{+6}O_4 + 2\ K_2Mn^{+6}O_4 + H_2O$$

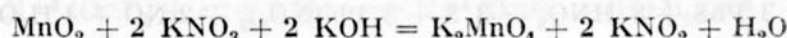
coeficientul 2 al KOH fiind dat de diferenţa (4 — 2), dintre cei $4K^+$ din membrul al II-lea şi cei $2\ K^+$ din membrul I al ecuaţiei chimice.

Reacţia chimică a H_2O_2 şi $KMnO_4$ în mediu bazic :



$$H_2O_2 + 2\ KMn^{+7}O_4 + 2\ KOH = O_2^0 + 2\ K_2Mn^{+6}O_4 + 2\ H_2O$$

şi cea dintre MnO_2, KNO_3 şi KOH (prin topirea acestor compuşi) :

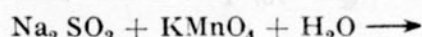


$$MnO_2 + 2\ KNO_3 + 2\ KOH = K_2MnO_4 + 2\ KNO_2 + H_2O$$

sînt tot exemple de reacţii redox în mediu bazic.

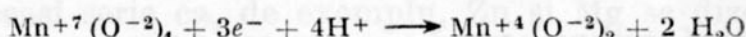
— reacţii redox în mediu neutru :

Pentru a scrie ecuaţia reacţiei dintre Na_2SO_3 şi $KMnO_4$ în mediu neutru (apos) se menţionează mai întîi formulele acestor compuşi :



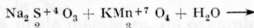
$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \longrightarrow$$

În Na_2SO_3 ionul $S^{+4}(O^{-2})_3$, fiind reducător, cedează $2\ e^-$ şi trece în ionul $S^{+6}(O^{-2})_4$ pe seama unei molecule de H_2O, iar în $KMnO_4$ ionul $Mn^{+7}(O^{-2})_4$, fiind oxidant, primeşte $3\ e^-$ în mediu neutru, reducîndu-se la $Mn^{+4}O_2$.



$$Mn^{+7}(O^{-2})_4 + 3e^- + 4H^+ \longrightarrow Mn^{+4}(O^{-2})_2 + 2\ H_2O$$

Scriindu-se cifra 2 sub reducător şi cifra 3 sub oxidant :



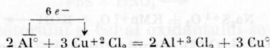
$$\underset{2}{Na_2S^{+4}O_3} + \underset{3}{KMn^{+7}O_4} + H_2O \longrightarrow$$

coeficienţii sînt 3 şi respectiv 2 :



$$3\ Na_2S^{+4}O_3 + 2\ KMn^{+7}O_4 + H_2O \longrightarrow 3\ Na_2S^{+6}O_4 + 2\ Mn^{+4}O_2 + 2\ KOH$$

Reacţia dintre aluminiu şi clorura de cupru divalent este un exemplu de reacţie redox tot în mediu neutru dar fără participarea apei :

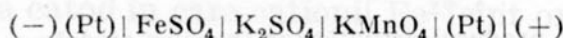


$$2\ Al^{\circ} + 3\ Cu^{+2}Cl_2 = 2\ Al^{+3}Cl_3 + 3\ Cu^{\circ} \quad (6\,e^-)$$

În această reacţie redox Al este oxidat de $CuCl_2$ în mediu neutru dar neapos la $AlCl_3$, pe seama $CuCl_2$ care este redusă la Cu°.

Reacţiile redox din sol au o însemnătate deosebită din punct de vedere energetic : în sol predomină procesele oxidante, în care energia este eliberată, spre deosebire de plantele verzi, de exemplu, în care predomină procesele reducătoare, de-a lungul cărora energia este consumată. Diferenţa poate fi concretizată cu ajutorul unui fir de platină. Astfel, într-un mediu oxidant firul respectiv se încarcă electric pozitiv, iar într-un mediu reducător se încarcă electric negativ.

În partea de jos a unui tub în formă de U (fig. 9) există o soluție de K_2SO_4 în agar-agar, în ramura *a* o soluție apoasă de $FeSO_4$ și în ramura *b* a tubului o soluție apoasă de $KMnO_4$. Introducîndu-se în cele două ramuri *a* și *b* cîte un fir de platină, se formează o ***pilă redox*** care se reprezintă astfel:



$$(-)\,(Pt)\,|\,FeSO_4\,|\,K_2SO_4\,|\,KMnO_4\,|\,(Pt)\,|\,(+)$$

în care (—) și (+) reprezintă electrozii de platină iar liniile verticale suprafețele de separare dintre soluțiile respective. Unindu-se între ele cele două fire de platină printr-un conductor metalic, se produce un curent electric, fapt care este constatat cu ajutorul unui galvanometru (*G*), intercalat în circuitul respectiv.

Existența curentului electric în pila redox de mai sus se datorește faptului că ionul Fe^{2+}, fiind reducător, cedează 1 e^-, transformîndu-se în Fe^{3+}:



$$Fe^{2+} - e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$$

Datorită acestui fapt firul de platină introdus în soluția apoasă de $FeSO_4$ se încarcă electric negativ. În cealaltă ramură, datorită electronilor cedați de firul de platină în soluția apoasă de $KMnO_4$, firul respectiv se încarcă electric pozitiv.

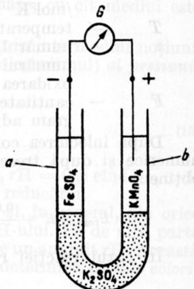
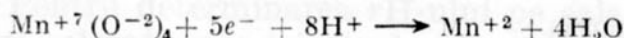


Fig. 9. Pilă redox.

Anionul $Mn^{+7}(O^{-2})_4$, fiind oxidant, primește $5e^-$, transformîndu-se în ion Mn^{+2}:



$$Mn^{+7}(O^{-2})_4 + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

Firul de platină din soluția reducătoare de $FeSO_4$ devine pol negativ și cel din soluția oxidantă pol pozitiv.

În alcătuirea oricărui sistem redox intră un oxidant, format din ioni cu valență mare, și un reducător, alcătuit din ioni cu valență mică; în orice reacție redox electronii trec de la reducător la oxidant.

Potențialul redox, E_{redox}, este influențat atît de compoziția chimică a reducătorului și oxidantului cît și de concentrația lor. De exemplu, în reacția redox:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

activitatea ionilor Fe^{3+} fiind cu atît mai accentuată, cu cît în concentrația lor în soluție este mai mare și cea a ionilor Fe^{2+} mai mică. Din această cauză potențialul redox al sistemului considerat este cu atît mai mare, cu cît valoarea raportului Fe^{3+}/Fe^{2+} este mai mare.

Fizicianul german W a l t h e r H e r m a n n N e r n s t a exprimat dependența potențialului redox în funcție de factorii cuprinși în relația ce-i poartă numele:

$$E_{redox} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\text{produsul activităților speciilor oxidate}}{\text{produsul activităților speciilor reduse}}, \quad (8)$$

în care:

E_{redox} este potențialul redox exprimat în volți;

E° — potențialul redox standard, produsul activităților speciilor oxidate fiind egal cu produsul activităților speciilor reduse și de aceea:

$$\ln \frac{\text{produsul activităților speciilor oxidate}}{\text{produsul activităților speciilor reduse}} = 0$$

astfel încît $E_{redox} = E^\circ$

R — constanta universală a gazelor perfecte $= 8{,}315 . 10^7$ erg/mol°K

T — temperatura absolută $= 273{,}16 + t^\circ$;

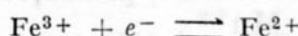
z — numărul electronilor primiți sau cedați la electrozi sau numărul de faraday (96 494 coulombi), necesari pentru oxidarea și respectiv pentru reducerea unui mol;

F — cantitatea de electricitate transportată de un echivalent-gram adică un faraday.

După înlocuirea constantelor din relația de mai sus cu valorile lor numerice și după trecerea de la logaritmii naturali la cei zecimali, se obține:

$$E_{redox} = E^\circ + \frac{0{,}058}{z} \lg \frac{\text{produsul activităților speciilor oxidate}}{\text{produsul activităților speciilor oxidate}} \qquad (9)$$

În cazul reacției redox:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

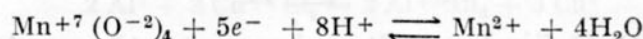
potențialul redus este dat de relația:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}058 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad (10)$$

Deoarece potențialul redox standard al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} este egal cu 0,77 volți, se mai poate scrie:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}77 + 0{,}058 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \qquad (11)$$

Dacă în reacția redox, scrisă în lumina teoriei ionilor:



$$Mn^{+7}(O^{-2})_4 + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

se înlocuiește pentru simplificare, anionul $Mn^{+7}(O^{-2})_4$ prin MnO_4^-, potențialul redox este dat de relația:

$$E_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O} = E^\circ_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O} + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}][H_2O]^4} \qquad (12)$$

Întrucît $[H_2O]^4$ este practic constantă, se mai poate scrie:

$$E_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O} = E^\circ_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O} + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \qquad (13)$$

Potențialul standard, $E^0_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O}$ fiind egal cu 1,52 volți, se poate scrie :

$$E_{MnO_4^- + 8H^+/Mn^{2+} + 4H_2O} = 1,52 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]} \quad (14)$$

În soluția de la catod în care cationii Fe^{2+} sînt oxidați la cationi Fe^{3+}, electrodul se comportă ca în cazul în care ar fi încărcat cu dioxigen, iar în soluția de la anod unde anionii MnO_4^- sînt reduși la cationi Mn^{2+}, electrodul se comportă ca în cazul în care ar fi încărcat cu dihidrogen. Se formează astfel o ***pilă de gaz*** cu dioxigen și dihidrogen.

Presiunea dihidrogenului este cu atît mai mare, cu cît mediul este mai puternic reducător și viceversa.

Capacitatea redox a unui sistem se exprimă prin intermediul noțiunii rH care reprezintă *logaritmul cu semnul minus* (cologaritmul) *al presiunii dihidrogenului exprimată în atmosfere* :

$$rH = -\lg p_{H_2} = \lg \frac{1}{p_{H_2}} \quad (15)$$

Cînd $p_{H_2} < 1$ atm, $rH > 0$; cînd $p_{H_2} = 1$ atm, $rH = 0$ și cînd $p_{H_2} > 1$, rH este cu atît mai mic, cu cît mediul este mai reducător.

În desfășurarea proceselor enzimatice din sol și, în general, din orice mediu de viață este indispensabilă cunoașterea rH-ului. Pe de altă parte microorganismele trăiesc numai în medii de viață de un anumit rH. Această mărime definitorie pentru orice mediu de viață se determină pe cale *colorimetrică* sau pe cale *potențiometrică*.

Pentru determinarea rH-ului pe cale colorimetrică se utilizează indicatori colorați care își pierd culoarea prin reducere și se recolorează prin oxidare (albastru de metilen, derivați sulfonici ai indigoului etc.). De exemplu, albastrul de metilen se decolorează la un $rH = 15$ în cazul în care presiunea dihidrogenului este egală cu 10^{-15} atm. Cu ajutorul derivaților sulfonici ai indigoului se pot determina valori mai mici ale rH-ului : derivatul său *tetrasulfonic* se decolorează la un $rH = 14-13$, derivatul său *trisulfonic* se decolorează la un $rH = 11-10$, iar derivatul său *disulfonic* la un $rH = 9$.

1.4. OBIECTUL CHIMIEI

Chimia este una dintre științele experimentale, fundamentale, ale naturii în care sînt cercetate starea naturală a substanțelor definite, compoziția, structura, proprietățile și transformările lor în alte substanțe definite, legile care stau la baza acestor transformări, precum și utilizarea substanțelor în cercetarea științifică, în tehnică și în viața de zi cu zi.

Amplul program de dezvoltare a industriei chimice românești se datorește politicii partidului și statului nostru, izvorîtă din cerințele unei societăți multilateral dezvoltată pentru construirea căreia întregul popor s-a angajat cu forțe uriașe în toate sectoarele vieții materiale și spirituale. Industria chimică din țara noastră a cunoscut o dinamică nemaiîntîlnită

la vreo altă ramură industrială, atingînd în ultimii ani ritmuri de dezvoltare superiori față de celelalte ramuri.

Pe harta industrială a țării au apărut adevărate „cetăți" ale chimiei moderne.

1.4.1. RAMURILE CHIMIEI

Chimia *anorganică* (neorganică, minerală) și chimia *organică* sînt cele două ramuri principale ale acestei științe experimentale.

În chimia anorganică se studiază elementele chimice și cele aproximativ 600 000 compuși ai acestora, cu excepția compușilor carbonului, în număr de aproape 2 400 000 care sînt cercetați în chimia organică.

Scindarea chimiei în chimie anorganică și organică se datorește concepției *vitaliste* care a dăinuit în lumea oamenilor de știință pînă în secolul al XIX-lea. În lumina acestei concepții, compușii organici luau naștere numai în organismul viu, sub acțiunea unei forțe necunoscute, pe care *vitaliștii* o numeau *forță vitală*. Sinteza acidului oxalic și cea a ureei, efectuate de chimistul german Friedrich Wöhler în 1824 și respectiv în 1828 din compuși anorganici, au infirmat această concepție greșită, dovedind că între cele două ramuri ale chimiei, chimia anorganică și chimia organică, nu există vreo prăpastie — așa cum susținuseră vitaliștii — legile chimiei fiind valabile în orice ramură a acesteia.

La interferența chimiei cu celelalte științe ale naturii au luat naștere și s-au dezvoltat *științele de graniță* (limitrofe sau de contact): *fizica chimică* între fizica nucleară și chimie, *chimia fizică* între chimie și fizica moleculară, *biochimia* între chimie și biologie, *geochimia* între chimie și geologie, precum și *biogeochimia* între chimie, biologie și geologie.

Chimia fizică utilizează în mare măsură metodele de investigație ale fizicii și matematicii. Anumite capitole ale chimiei fizice au devenit în ultima perioadă discipline independente, cum sînt, de exemplu, *Structura materiei*, *Cinetica reacțiilor chimice*, *Termochimia*, *Electrochimia*, *Radiochimia*, *Fotochimia*, *Magnetochimia*, *Chimia cuantică*.

Din Structura materiei s-au desprins *Cristalochimia* și *Chimia fizică a sistemelor disperse* (denumită uneori în mod neștiințific și chimie coloidală), prima cercetînd materia în stare cristalină și ultima *sistemele coloidale*, adică acele sisteme, ale căror particule au un diametru cuprins între 1 și 100 milimicroni (nanometri).

Cinetica reacțiilor chimice cercetează mecanismele de reacție și metodele de măsurare a vitezelor de reacție.

Schimburile de căldură și legile potrivit cărora acestea au loc în cursul reacțiilor chimice, precum și metodele necesare pentru măsurarea căldurii de reacție sînt studiate în termochimie.

Procesele electrochimice care au loc la trecerea curentului electric prin soluții și topituri, în cursul cărora energia chimică și cea electrică se transformă una intr-alta, reprezintă laolaltă obiectul electrochimiei.

Radiochimia cercetează procesele chimice, determinate de transformările elementelor radioactive și razele emise de astfel de elemente, pro-

cedeele prin care se obțin radioizotopi și molecule marcate, precum și măsurile necesare pentru preîntîmpinarea iradierii celor care lucrează în prezența acestor raze.

Reacțiile chimice inițiate sau accelerate de razele luminoase și mai ales de cele ultraviolete constituie obiectul fotochimiei.

Corelația care există între structura și proprietățile magnetice ale substanțelor este cercetată în magnetochimie. Cu ajutorul magnetochimiei se dozează unele elemente chimice și se cercetează structura anumitor compuși organici.

Cu ajutorul chimiei cuantice se calculează stările energetice ale atomilor și moleculelor, precum și legăturile chimice, ajutîndu-ne să prevedem reactivitatea chimică a substanțelor în funcție de structura și proprietățile lor.

Din chimie s-au desprins pe lîngă chimia anorganică și chimia organică și alte ramuri care, în ultima perioadă, au devenit discipline independente : *chimia analitică, chimia tehnologică, agrochimia, chimia farmaceutică, chimia produselor alimentare, chimia combinațiilor complexe, chimia coloranților, chimia silicaților, chimia materialelor plastice, chimia pesticidelor, chimia alcaloizilor* etc.

Metodele de analiză cu ajutorul cărora pot fi recunoscute calitatea și cantitatea elementelor dintr-un compus chimic sau dintr-un amestec sînt cercetate în chimia analitică. Această ramură a chimiei se împarte în două părți : *analiza calitativă* și *analiza cantitativă*.

Cu ajutorul metodelor analizei calitative se recunoaște doar felul elementului din amestecul sau din combinația chimică de analizat, în timp ce prin intermediul metodelor analizei cantitative se determină și cantitatea elementelor.

Metodele analizei cantitative sînt de trei feluri : *gravimetrice, volumetrice* și *fizice*.

Analiza gravimetrică (gravimetria) constă în separarea elementului care ne interesează de elementele însoțitoare printr-un mijloc oarecare (precipitare, distilare etc.), urmată de cîntărirea acestuia la o *balanță analitică* fie ca atare, fie sub forma unui compus chimic definit.

Analiza volumetrică (volumetria) se referă la măsurarea volumului unei soluții de concentrație cunoscută care, reacționînd cantitativ cu soluția de analizat de aceeași *normalitate* se poate doza substanța căutată. Evidențierea punctului final al reacției se face prin :

— *viraj* (schimbarea culorii), cînd în analiza volumetrică se folosesc *indicatori* ;

— schimbarea *potențialului* electric în *analiza potențiometrică* a soluțiilor sau a *conductibilității electrice* în *analiza* lor *conductometrică*.

Gaz-volumetria (analiza gazelor sau gazometria) este o parte a volumetriei care se referă la metodele de măsurare a volumului unui gaz dintr-un amestec.

În grupul *metodelor fizice* intră metode *optice* : *refractometria, polarimetria, colorimetria, spectrofotometria, spectrometria de microunde* (spectre de rotație), *spectrometria în infraroșu* și Raman (difuzia combinată a luminii) (spectre de vibrație-rotație), *spectrometria în ultraviolet și vizibil* (spectre electronice), *spectre de fluorescență și fosforescență* ; metode *magnetice* : *măsurarea susceptibilității magnetice* ; *spectrometria de rezonanță*

electronică de spin (RES), *spectrometria de rezonanță magnetică nucleară* (RMN); alte metode sînt : *metode cromatografice* (cromatografia în fază de vapori sau cromatografia de gaze, cromatografia în strat subțire etc.), *spectrometria de masă, metoda marcării cu izotopi radioactivi* etc.

Tot în grupul metodelor fizice sînt incluse : *conductometria, dielcometria, potențiometria, radiometria* etc.

Procesele chimice-industriale și metodele folosite pentru transformarea dirijată a materiilor prime din natură sînt incluse în *chimia tehnologică*. În funcție de felul substanțelor, anorganice și organice, chimia tehnologică are două părți : chimia tehnologică *anorganică* și chimia tehnologică *organică*.

În ultimele decenii a luat ființă și *chimia nucleară*, în care sînt studiate procesele care au loc în timpul bombardării nucleelor atomice cu diferite particule, așa-zise *elementare*, accelerate prin intermediul unor puternice *acceleratoare de particule*. Sintetizarea elementelor cu $Z = 93-106$ și a radioizotopilor celorlalte elemente constituie, de asemenea, unul dintre obiectivele chimiei nucleare.

1.4.2. TEORIA ATOMO-MOLECULARĂ ȘI LEGILE COMBINAȚIILOR CHIMICE

1.4.2.1. Teoria atomo-moleculară

Teoria corpusculară a structurii materiei a fost fundamentată de Mihail Vasilievici Lomonosov (1711–1765) în cartea sa *Elemente de chimie matematică*, publicată în 1741. În această teorie M. V. Lomonosov considera că la alcătuirea materiei intră particule foarte mici numite *elemente* (atomii actuali) și particule mai mari numite *corpuscule* (moleculele actuale); corpusculele identice sînt formate din același fel de elemente, unite în același mod și în același număr, iar corpusculele diferite sînt alcătuite din elemente diferite, unite în mod diferit și în număr diferit.

John Dalton (1766–1844), pe baza unor cercetări anterioare, efectuate de J. B. Richter, L. J. Proust și W. H. Wollaston, a descoperit și verificat în 1803, cu ajutorul atomismului, legea proporțiilor multiple, despre care se va vorbi în 1.4.2.4. Concepția sa atomistă era axată pe următoarele idei : orice element chimic este format dintr-un singur fel de atomi (adică din atomi cu același număr atomic Z); atomii identici au aceeași formă, aceeași mărime și aceeași masă; substanțele sînt alcătuite și din *atomi compuși* (moleculele actuale) și aceștia, la rîndul lor, sînt formați din *atomi simpli* (atomii actuali) care sînt indivizibili; unirea atomilor simpli se face în proporțiile cele mai simple. Concepția atomistă a lui J. Dalton deși îmbrăca haina materialismului, avea un caracter profund *mecanicist* și *metafizic*, ca pe vremea lui Democrit, deoarece era axată pe indivizibilitatea și respectiv pe imuabilitatea atomilor.

Cu toate că atomismul antic apăruse în urmă cu 25 de veacuri, existența atomilor a fost dovedită experimental abia la sfîrșitul secolului trecut și începutul celui actual, cu prilejul marilor descoperiri efectuate în domeniul fizicii. Astfel, cu ajutorul descărcărilor electrice în gaze

rarefiate, au fost descoperite *razele catodice*, alcătuite din electroni în deplasare, şi razele *canal*, formate din ionii pozitivi ai gazului existent în tubul de descărcare. Cînd în acest tub se află dihidrogen, razele canal sînt formate numai din ioni H^+ numiţi şi *protoni*. Cu ajutorul descărcărilor electrice în gaze rarefiate s-a dovedit experimental existenţa atît a atomilor cît şi a electronilor şi protonilor din interiorul lor. Existenţa razelor catodice şi canal a infirmat teza mecanicistă a indivizibilităţii atomilor.

Descoperirea dezintegrării radioactive naturale în cursul căreia atomii elementelor radioactive se transformă spontan în atomi ai altor elemente, emiţîndu-se în acelaşi timp raze radioactive (α, β şi γ) a infirmat pe deplin teza metafizică a imuabilităţii atomilor.

Prin intermediul efectelor *foto-* şi *termoelectric* s-a dovedit experimental că electronii intră în alcătuirea tuturor atomilor.

Descoperirea nucleului atomic se datorește unei experiențe efectuate în 1911 de Ernest Rutherford (1870—1937), prin care acesta a deviat razele α, emise de poloniu, la trecerea lor prin foiţe metalice. Pe această experienţă epocală a fost fundamentat *modelul planetar* al atomului numit şi *modelul atomic* al lui E. Rutherford, care a luat locul *modelului atomic* al lui J. J. Thomson, numit şi *modelul atomic static*. Ulterior s-a ajuns la concluzia că şi nucleul atomic, la rîndul lui, are o structură complexă, fiind format din neutroni şi protoni.

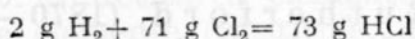
Prin cercetările unui mare număr de cercetători ca, de exemplu, M. V. Lomonosov, J. Dalton, A. Avogadro, S. Cannizzaro, A. M. Butlerov şi D. I. Mendeleev s-a conchis că atomii şi moleculele intră în alcătuirea materiei ca particule distincte, luînd naştere astfel şi dezvoltîndu-se treptat teoria atomo-moleculară. Noţiunea de moleculă a fost introdusă pentru prima oară în jurul anului 1860, datorită mai ales cercetărilor efectuate de chimistul italian Stanislao Cannizzaro pe care le-a prezentat la congresul internaţional al chimiştilor de la Karlsruhe.

Existenţa moleculelor poate fi dedusă prin observarea atentă a unora dintre fenomenele înconjurătoare. Astfel, între moleculele din aceeaşi substanţă se manifestă atracţia numită *coeziune*, care imprimă substanţei respective o anumită *stare de agregare*. În funcţie de coeziune (mare, mică şi foarte mică, aproape nulă), starea de agregare este solidă, lichidă şi respectiv gazoasă. Moleculele, ca şi atomii, se află în mişcare necontenită. Viteza moleculelor creşte cu temperatura, iar aceasta din urmă, la rîndul ei, creşte cu viteza moleculelor. Deplasarea moleculelor poate fi dedusă din observarea atentă a unor fenomene, cum sînt, de exemplu, *difuziunea* substanţelor, *comprimarea* gazelor, *mişcarea browniană* etc. Astfel, dacă vin în contact două gaze, lichide sau solide, moleculele acestora se vor răspîndi unele printre altele în tot spaţiul pe care-l au la dispoziţie, rezultînd în cele din urmă amestecurile următoare: G în G, L_1 în L_2 şi S_1 în S_2. Difuziunea reciprocă a moleculelor se produce cel mai repede de la amestecarea gazelor, încet la amestecarea lichidelor miscibile şi cel mai încet la suprafaţa de contact a substanţelor solide. Asupra difuziunii îşi exercită influenţa nu numai starea de agregare a substanţelor, ci şi temperatura. Astfel, s-a constatat că difuziunea are loc cu atît mai repede, cu cît temperatura este mai ridicată.

1.4.2.2. Legea conservării masei

Această lege a fost enunţată în 1775 de Antoine Laurent Lavoisier (1743–1794): *în natură nimic nu se pierde, nimic nu se creează, totul se transformă.* De fapt legea conservării masei fusese descoperită încă din 1748 de M. V. Lomonosov, dar prioritatea acestuia s-a aflat mult mai tîrziu, după ce lucrările sale ştiinţifice au fost cunoscute. În mod analog legea conservării energiei a fost descoperită în mod independent de M. V. Lomonosov în 1758 şi de Julius Robert von Mayer în 1842.

Legea conservării masei se enunţă şi astfel: *suma maselor substanţelor intrate într-o reacţie chimică este egală cu suma maselor substanţelor rezultate.* Formula moleculară a unei substanţe reprezentînd, de fapt, o moleculă-gram din substanţa respectivă, prin rotunjirea cifrelor se poate scrie:



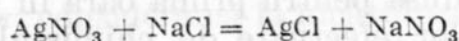
$$2\text{ g } H_2 + 71\text{ g } Cl_2 = 73\text{ g } HCl$$

sau generalizîndu-se:

$$m_1 + m_2 + m_3 + \ldots = m_1' + m_2' + m_3' + \ldots \tag{16}$$

în care $m_1, m_2, m_3, \ldots$ sînt masele substanţelor reactante şi $m_1', m_2', m_3', \ldots$ masele produşilor de reacţie.

H. Landolt a verificat experimental această lege în 1908 cu ajutorul unui tub de sticlă bifurcat ce-i poartă numele (tub Landolt), al unor soluţii de $AgNO_3$ şi NaCl şi al unei balanţe: a introdus prima soluţie într-o ramură a tubului şi ultima soluţie în cealaltă ramură, cîntărind tubul înainte şi după amestecarea soluţiilor, adică înainte şi după reacţia:



$$AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$$

Astfel a constatat că masa tubului a rămas constantă.

Lorand Eötvös a verificat aceeaşi lege în 1909 cu balanţa sa de *torsiune*, determinările fiind făcute asupra unor mase de aproape 1 kg cu o eroare procentuală de 10^{-6}–10^{-7}. Aceste abateri sînt sub limita de sensibilitate a balanţelor analitice actuale, astfel încît, în cazul reacţiilor chimice obişnuite, legea conservării masei îşi menţine valabilitatea. Deoarece orice reacţie chimică este însoţită de absorbţie sau degajare de energie, în urma reacţiilor chimice se produce o variaţie a masei sistemului, pe care o compensează variaţia energiei sale potenţiale.

Relaţia dintre masă şi energie, potrivit teoriei relativităţii restrînse, elaborată de Albert Einstein este:

$$E = mc^2 \tag{17}$$

în care c este viteza luminii. Prin urmare, pentru orice variaţie ΔE a energiei unui sistem corespunde o variaţie Δm a masei acestuia:

$$\Delta E = \Delta m c^2, \tag{18}$$

de unde

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}. \tag{19}$$

Dacă reacția $m_1 + m_2 = m_3$ este însoțită de variația ΔE a energiei, legea conservării masei se reprezintă astfel:

$$m_1 + m_2 = m_3 \pm \Delta E. \quad (20)$$

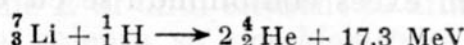
ΔE se însumează cînd reacția este *endoergică*, adică energia este absorbită și se scade cînd reacția este *exoergică*, adică energia este degajată. Astfel, în reacția dintre $2g H_2$ și 16 g O_2 nu rezultă 18 g H_2O, ci $18 - 3{,}2 \cdot 10^{-9}$g, deoarece reacția fiind exoergică, se degajă o cantitate de căldură egală cu 285 494 J sau 68 300 calorii mici.

Variația masei raportată la kmol este:

$$\Delta m = \frac{285\,494 \text{ kJ}}{(3 \cdot 10^8)^2 \text{m}^2/\text{s}^2} = 31\,721 \cdot 10^{-16} \text{ kg} = 31721 \cdot 10^{-13} \text{ g} \approx 3{,}2 \cdot 10^{-9} \text{g}$$

Variațiile masei produse în cursul reacțiilor chimice, fiind sub limita de sensibilitate a balanțelor analitice, pot fi neglijate.

Pe de altă parte, în cazul reacțiilor nucleare, în care variațiile energiei sînt de miliarde de ori mai mari decît cele din reacțiile chimice se aplică relația:



$$m_1 + m_2 = m_3 \pm \Delta E.$$

De exemplu, în cazul bombardării nucleelor de Li cu protoni se formează particule α cu degajarea unei energii de 17,3 MeV[1]:

$${}^7_3\text{Li} + {}^1_1\text{H} \longrightarrow 2\,{}^4_2\text{He} + 17{,}3 \text{ MeV}$$

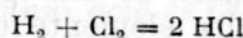
micșorarea masei totale fiind de 0,018697 g:

$$7{,}01600 \text{ g} + 1{,}007897 \text{ g} \longrightarrow 2.4{,}00260 \text{ g} = 0{,}018697 \text{ g}.$$

Referindu-ne la reacțiile nucleare, legea conservării masei trebuie enunțată astfel: ***suma maselor substanțelor intrate în reacție este egală cu suma maselor produșilor de reacție plus micșorarea masei corespunzătoare energiei eliberate.***

1.4.2.3. Legea constanței compoziției

Compoziția oricărei combinații chimice este independentă de modul ei de formare. De exemplu, HCl obținut prin combinare:



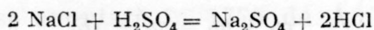
$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

---

[1] Megaelectronvoltul (MeV) = 10^6 eV. *Electronvoltul* (eV) *este energia primită de electron cînd parcurge liber o diferență de potențial de un volt.* Electronul avînd sarcina $1{,}602.10^{-19}$ C (coulombi), electronvoltul poate fi exprimat în J (jouli), ergi sau calorii: 1 eV = $1{,}602.10^{-19}$ J = $1{,}602.10^{-19}.10^7$ erg = $1{,}602.10^{-12}$ erg = $3{,}827.10^{-20}$ cal. Multiplii electronvoltului sînt: *kiloelectronvoltul* (keV) = 10^3 eV, megaelectronvoltul și *gigaelectronvoltul* (GeV) = 10^3 MeV = = 10^6 keV = 10^9 eV.

Un mol de electroni, adică N electroni (N fiind numărul lui A v o g a d r o, $6{,}0225.10^{23}$) care parcurg liber o diferență de potențial de un volt, are o energie de 1 eV $\times$ N = $3{,}827.10^{-20}$. $\cdot$ $6{,}0225.10^{23}$ = $23{,}0481075.10^3$ = 23 048 cal/mol.

are aceeași compoziție cu cel obținut, de exemplu, prin tratarea NaCl cu H_2SO_4:

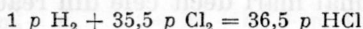


$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

În reacția de formare a HCl două părți în masă H_2 se combină cu 71 părți în masă Cl_2 și rezultă 73 părți în masă HCl, în care 2 și 71 reprezintă în cifre rotunjite cîte un mol de H_2 și respectiv Cl_2. În general $2n$ părți în masă H_2 se combină cu 71 n părți în masă Cl_2 și rezultă 73 n părți în masă HCl. Deci oricare ar fi masele de H_2 și Cl_2, aceste elemente se combină totdeauna în proporția: 2 : 71 = 1 : 35,5. Altfel spus între masele de H_2 și Cl_2 care se combină între ele, există totdeauna același *raport de combinare*:

$$\frac{H_2}{Cl_2} = \frac{2}{71} = \frac{1}{35{,}5}.$$

În funcție de raportul de combinare 1 : 35,5 combinarea de mai sus se reprezintă prin ecuația:



$$1\,p\,H_2 + 35{,}5\,p\,Cl_2 = 36{,}5\,p\,HCl$$

Dacă la o parte în masă H_2 se iau 37 părți în masă Cl_2, combinarea celor două elemente are loc în același raport: 1 : 35,5, partea de Cl_2 în exces rămînînd necombinată. Cînd la 35,5 părți în masă Cl_2 se iau 2 părți în masă H_2, combinarea elementelor respective are loc în același raport 1 : 35,5, partea de H_2 în exces combinîndu-se cu O_2 din aer cu formare de H_2O.

Legea constanței compoziției se numește și legea proporțiilor definite în masă, a fost descoperită de chimistul francez L o u i s J o s e p h P r o u s t în 1799 și se enunță astfel: *compoziția unei combinații chimice este aceeași, indiferent de modul în care a fost preparată, fiind formată din aceleași elemente chimice, combinate în proporții de masă constante.* Această lege se poate enunța și astfel: *cînd elementele* A și B *se combină între ele formînd combinația chimică* AB, *raportul de combinare*, A : B *este constant* [1]. Din legea constanței compoziției s-a desprins noțiunea de *echivalent chimic.*

1.4.2.3.1. **Echivalenți chimici.** Analizîndu-se combinațiile chimice ale hidrogenului cu diferite elemente, se constată că între hidrogen și elementele chimice respective există următoarele raporturi de combinare: în HCl, 1 : 35,5, în H_2O, 1 : 8, în H_2O_2, 1 : 16, în H_2S, 1 : 16, în NH_3, 1 : 4,66, în CH_4, 1 : 3 ș. a. m. d.

Prin urmare, o parte în masă de hidrogen se combină cu n părți în masă, exprimate cifric, din alte elemente chimice.

---

[1] Între descoperitorul legii constanței compoziției și compatriotul său chimistul C l a u d e L o u i s B e r t h o l l e t s-au purtat discuții în scris în anii 1799–1806. În timp ce P r o u s t considera că elementele se combină între ele numai în proporții definite, raportul lor de combinare fiind constant, B e r t h o l l e t susținea contrariul.

În prezent există o serie de cazuri în care se verifică ambele puncte de vedere. Din această cauză compușii a căror compoziție chimică este constantă se numesc p r o u s t i d i c i, spre deosebire de alți compuși ca, de exemplu, aliajele, cristalele mixte, FeS etc. a căror compoziție chimică este variabilă și se numesc *bertholidici* sau *daltonici*, datorită aportului lui J o h n D a l t o n la fundamentarea științifică a acestei legi

Numărul n al părţilor în masă dintr-un element care se combină sau înlocuiesc o parte în masă de hidrogen se numeşte echivalent chimic în raport cu hidrogenul.

Echivalentul chimic al oricărui element din sistemul periodic se reprezintă prin litera E, avînd ca indice simbolul chimic al elementului respectiv. De exemplu, în HCl, $E_{Cl} = 35{,}5$, în H_2O, $E_O = 8$, în H_2O_2, $E_O = 16$, în H_2S, $E_S = 16$, în NH_3, $E_N = 4{,}66$, în CH_4, $E_C = 3$.

Cantitatea exprimată în grame, numeric egală cu echivalentul chimic se numeşte echivalent-gram. De exemplu, în HCl un echivalent-gram de clor reprezintă 35,5 g clor, în H_2O un echivalent-gram de oxigen reprezintă 8 g oxigen ş.a.m.d.

Cînd un element oarecare nu se combină cu hidrogenul, echivalentul acestuia se determină pe cale indirectă sau se calculează în raport cu oxigenul al cărui echivalent chimic este 8.

Numărul n al părţilor în masă dintr-un element care se combină sau înlocuiesc 8 părţi în masă de oxigen se numeşte echivalent chimic în raport cu oxigenul. Contopindu-se definiţia echivalentului în raport cu hidrogenul, cu cea a echivalentului în raport cu oxigenul, se poate scrie:

Numărul n al părţilor în masă dintr-un element care se combină sau înlocuiesc o parte în masă de hidrogen sau 8 părţi în masă de oxigen se numeşte echivalent chimic în raport cu hidrogenul şi cu oxigenul.

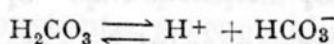
Pe cale experimentală s-a dovedit existenţa *legii echivalenţilor: elementele se combină între ele şi se înlocuiesc reciproc în cantităţi proporţionale cu echivalenţii chimici.*

Echivalentul chimic E al unui element se află împărţindu-se masa sa atomică relativă A la valenţa sa *stoechiometrică* [1] v:

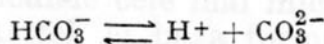
$$E = \frac{A}{v}. \tag{21}$$

De exemplu, în cifre rotunjite: $E_F = \frac{19}{1} = 19$; $E_{P^{III}} = \frac{31}{3} = 10{,}33$; $E_{P^{V}} = \frac{31}{5} = 6{,}2$; $E_{Zn} = \frac{65}{2} = 32{,}5$; $E_{Fe^{II}} = \frac{56}{2} = 28$; $E_{Fe^{III}} = \frac{56}{3} = 18{,}66$; ş.a.m.d.

Echivalentul chimic al unei combinaţii chimice este numărul corespunzător cantităţii de substanţă care interacţionează fie cu un gram de hidrogen, fie cu 8 grame de oxigen sau cu un echivalent-gram din orice substanţă. Astfel, *echivalentul chimic al unui acid se calculează împărţindu-se masa sa moleculară relativă la numărul ionilor* H^+, *pe care îi eliberează o moleculă a acestuia în soluţie.* De exemplu, acidul carbonic în soluţie diluată fiind ionizat:



$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$



$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

---

[1] *Valenţa stoechiometrică, v, a unui element este numărul atomilor de hidrogen cu care un atom din elementul respectiv se combină direct sau indirect.*

echivalentul său chimic este :

$$E_{H_2CO_3} = \frac{M_{H_2CO_3}}{2} = \frac{62}{2} = 31.$$

Echivalentul chimic al unui hidroxid se calculează împărţindu-se masa sa moleculară relativă la numărul ionilor HO^- *pe care îi eliberează o „moleculă" a acestuia în soluţie.* De exemplu :

$$E_{KOH} = \frac{M_{KOH}}{1} = \frac{56}{1} = 56;$$

$$E_{Mg(OH)_2} = \frac{M_{Mg(OH)_2}}{2} = \frac{58}{2} = 29;$$

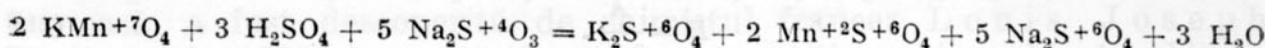
$$E_{Al(OH)_3} = \frac{M_{Al(OH)_3}}{3} = \frac{78}{3} = 26.$$

Echivalentul chimic al unei sări se calculează împărţindu-se masa sa moleculară relativă la produsul dintre valenţa stoechiometrică a metalului şi numărul cationilor săi. De exemplu :

$$E_{MgSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{M_{MgSO_4 \cdot 7H_2O}}{2 \times 1} = \frac{246}{2} = 123,$$

$$E_{Ca_3(PO_4)_2} = \frac{M_{Ca_3(PO_4)_2}}{2 \times 3} = \frac{310}{6} = 51,67.$$

n reacţia redox care are loc în mediu acid :



$$2\ KMn^{+7}O_4 + 3\ H_2SO_4 + 5\ Na_2S^{+4}O_3 = K_2S^{+6}O_4 + 2\ Mn^{+2}S^{+6}O_4 + 5\ Na_2S^{+6}O_4 + 3\ H_2O$$

sulfitul disodic, $Na_2S^{+4}O_3$, fiind reducător, este oxidat la sulfat disodic $Na_2S^{+6}O_4$ pe seama permanganatului de potasiu $KMn^{+7}O_4$ care, fiind oxidant, este redus la sulfat de mangan $Mn^{+2}S^{+6}O_4$. În $Na_2S^{+4}O_3$ ionul $S^{+4}(O^{-2})_3$, fiind reducător, cedează 2 electroni trecînd în ionul $S^{+6}(O^{-2})_4$. În $KMn^{+7}O_4$ ionul $Mn^{+7}(O^{-2})_4$, fiind oxidant, primeşte 5 electroni şi se reduce la ion Mn^{+2}. Deoarece în reducerea ionului $Mn^{+7}(O^{-2})_4$ la ion Mn^{+2} sînt necesari 5 electroni, echivalentul chimic al permanganatului de potasiu în mediu acid este :

$$E_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31,6.$$

Deoarece sulfitul disodic este oxidat de permanganatul de potasiu în mediu neutru (apos) la sulfat, pe seama permanganatului care este redus la dioxid de mangan :



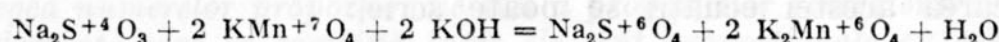
$$3\ Na_2S^{+4}O_3 + 2\ KMn^{+7}O_4 + H_2O = 3\ Na_2S^{+6}O_4 + 2\ Mn^{+4}O_2 + 2\ KOH$$

echivalentul chimic al permanganatului de potasiu în mediu neutru (apos) este :

$$E_{KMnO_4} = \frac{158}{3} = 52,66$$

în care 3 reprezintă numărul electronilor primiţi de ionul $Mn^{+7}(O^{-2})_4$ cînd este redus la $Mn^{+4}(O^{-2})_2$.

Sulfitul disodic, fiind oxidat de permanganatul de potasiu în mediu bazic la sulfat, pe seama permanganatului care este redus la manganat:



$$Na_2S^{+4}O_3 + 2\ KMn^{+7}O_4 + 2\ KOH = Na_2S^{+6}O_4 + 2\ K_2Mn^{+6}O_4 + H_2O$$

echivalentul chimic al permanganatului de potasiu în mediu bazic este:

$$E_{KMnO_4} = 158$$

deoarece ionul $Mn^{+7}(O^{-2})_4$ primeşte un singur electron cînd este redus la ion $Mn^{+6}(O^{-2})_4$.

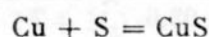
1.4.2.4. Legea proporţiilor multiple

Raporturile de combinare sînt în H_2O şi H_2O_2 2 : 16 şi respectiv 2 : 32; în CO şi CO_2 12 : 16 şi respectiv 12 : 32; în oxizii azotului: N_2O, oxidul de diazot, N_2O_2 sau NO, oxidul de azot, N_2O_3, trioxidul de diazot, N_2O_4, tetroxidul de azot sau NO_2, dioxidul de azot şi N_2O_5, pentoxidul de diazot 28 : 16, 28 : 32, 28 : 48, 28 : 64 sau 14 : 32 şi respectiv 28 : 80; în oxizii sulfului: SO, monoxidul de sulf, SO_2, dioxidul de sulf şi SO_3, trioxidul de sulf 32 : 16, 32 : 32 şi respectiv 32 : 48. Din exemplele date se constată următoarele: în timp ce cantitatea hidrogenului în H_2O şi H_2O_2 rămîne aceeaşi, cantitatea oxigenului este de două ori mai mare în H_2O_2 decît în H_2O; în CO şi CO_2 cantitatea carbonului rămîne aceeaşi, în timp ce cantitatea oxigenului este de două ori mai mare în CO_2 decît în CO; în N_2O, N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 şi N_2O_5 cantitatea azotului rămîne aceeaşi, în timp ce cantitatea oxigenului este de 5 ori mai mare în N_2O_5, de 4 ori mai mare în N_2O_4, de 3 ori mai mare în N_2O_3 şi de două ori mai mare în N_2O_2 decît în N_2O; în SO, SO_2 şi SO_3 cantitatea sulfului rămîne aceeaşi, în timp ce cantitatea oxigenului este de 3 ori mai mare în SO_3 şi de două ori mai mare în SO_2 decît în SO.

Legea proporţiilor multiple, descoperită de J. Dalton în 1803, se enunţă astfel: *cînd aceeaşi cantitate dintr-un element A se combină de fiecare dată cu cantităţi diferite dintr-un element B cu formarea compuşilor* A_2B, A_2B_2 *sau* AB, A_2B_3, A_2B_4 *sau* $AB_2 \ldots A_2B_n$ *între cantităţile celui de-al doilea element există un raport de numere întregi şi mici.*

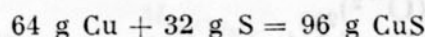
Referitor la exemplele date cantităţile de oxigen din H_2O şi H_2O_2 sînt între ele într-un raport de numere întregi şi mici: 1/2; cantităţile de oxigen din CO şi CO_2 sînt între ele în acelaşi raport: 1/2; cantităţile de oxigen din N_2O, N_2O_2 sau NO, N_2O_3, N_2O_4 sau NO_2 şi N_2O_5 sînt între ele în proporţiile 1 :2 :3 :4 :5, iar cantităţile de oxigen din SO, SO_2 şi SO_3 în proporţiile 1 :2 :3.

J. Dalton, plecînd de la faptul că elementele se combină între ele în proporţii de masă constante, a reactualizat atomismul antic, considerînd că atomii sînt particulele cele mai mici care participă la desfăşurarea reacţiilor chimice. Astfel, la baza formării sulfurii de cupru CuS, al cărei raport de combinare Cu/S este 64/32 sau 2/1 se află reacţia elementară:



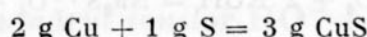
$$Cu + S = CuS$$

în care fiecare atom de Cu se combină cu un atom de S sau



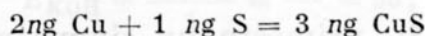
$$64 \text{ g Cu} + 32 \text{ g S} = 96 \text{ g CuS}$$

în care fiecare atom-gram de Cu se combină cu un atom-gram de S. Prin simplificarea acestei ecuații se poate scrie:



$$2 \text{ g Cu} + 1 \text{ g S} = 3 \text{ g CuS}$$

iar pentru combinarea a *n* atomi-gram de Cu cu *n* atomi-gram de S ecuația reacției precedente se repetă de *n* ori, adică se înmulțește cu *n*:



$$2ng \text{ Cu} + 1\ ng \text{ S} = 3\ ng \text{ CuS}$$

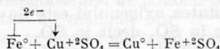
Pe baza acestei ipoteze se poate trage concluzia că în 2 *ng* Cu există același număr de atomi ca în 1 *ng* S, iar raportul 2/1 reprezintă, de fapt, raportul maselor atomice rotunjite (64 și 32) ale celor două elemente.

1.4.2.5. Legea numerelor proporționale

Două elemente A și B, în funcție de reactivitatea lor chimică, se combină în anumite proporții, în conformitate cu legea proporțiilor definite sau cu legea proporțiilor multiple. Dacă se analizează, de exemplu, LiCl și CuCl se constată că, în cifre rotunjite, 7 g Li și 63,6 g Cu se combină de fiecare dată cu 35,5 g Cl, cantitățile amintite fiind echivalente între ele. În bromurile și iodurile acelorași metale se constată că aceleași cantități de metale se combină de fiecare dată cu 80 g Br și respectiv 127 g I. Altfel spus aceleași cantități de metale sînt echivalente între ele atît în clorurile cît și în bromurile și iodurile respective.

Dacă se analizează, de exemplu, LiCl și $CuCl_2$ se constată că de fiecare dată 7 g Li și 31,8 g Cu se combină cu 35,5 g Cl.

Cînd se introduce un cui de fier într-o soluție apoasă de $CuSO_4$ are loc reacția de substituție simplă, reprezentată prin ecuația chimică:



$$\overset{2e^-}{Fe^{\circ} + Cu^{+2}SO_4} = Cu^{\circ} + Fe^{+2}SO_4$$

sau prin ecuația ionică:



$$Fe + Cu^{2+} = Cu + Fe^{2+}$$

în care 28 g Fe înlocuiesc 31,8 g Cu, cantitățile respective reprezentînd echivalentul chimic al fierului divalent și respectiv al cuprului divalent. Generalizîndu-se, se poate spune că în orice reacție de substituție simplă un echivalent-gram dintr-un metal activ care reacționează cu sarea unui metal mai puțin activ în soluție apoasă înlocuiește exact un echivalent-gram din metalul mai puțin activ.

Numerele menționate mai sus: 7, 63, 6, 35,5, 80, 128 și 28 care arată proporțiile în care elementele respective se combină sau se înlocuiesc între ele se numesc *numere proporționale*.

Raportul numerelor proporționale în cazul metalelor Li și Cu^{I} este 7/63,6, iar raportul numerelor proporționale în cazul metalelor Li și Cu^{II} este 7/31,8. Împărțindu-se primul raport de echivalență cu al doilea rezultă:

$$\frac{7}{63,6} : \frac{7}{31,8} = \frac{7}{63,6} \times \frac{31,8}{7} = \frac{31,8}{63,6} = \frac{1}{2}.$$

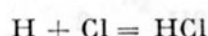
Prin urmare, rapoartele de echivalenţă, menţionate mai sus, se comportă ca numere întregi şi mici : 1/2.

Pe baza unor numeroase date experimentale chimiştii germani J. B. Richter şi Ch. Fr. Wenzel au descoperit în jurul anului 1790 *legea numerelor proporţionale* sau *a proporţiilor echivalente* : *masele a două elemente care se combină între ele sînt proporţionale cu echivalenţii lor chimici, iar rapoartele lor de echivalenţă se comportă ca numere întregi şi mici.*

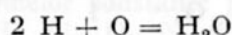
1.4.2.6. Legea volumelor constante

Această lege a fost descoperită de Joseph Louis Gay-Lussac în 1808 şi se referă la combinarea elementelor în stare gazoasă. De exemplu, un volum de hidrogen şi un volum de clor se combină laolaltă, dînd două volume de acid clorhidric ; două volume de hidrogen şi un volum de oxigen se combină între ele, formîndu-se două volume de apă în stare de vapori ; trei volume de hidrogen şi un volum de azot se combină laolaltă, dînd două volume de amoniac.

Presupunîndu-se că volume egale de gaze, în condiţii identice de presiune şi temperatură, conţin acelaşi număr de atomi, se poate admite că masele atomice ale elementelor se află în acelaşi raport ca masele volumelor egale ale gazelor şi, de aceea, în lumina teoriei atomiste a lui J. Dalton, utilizîndu-se noţiunea de atom, reacţiile de mai sus s-ar putea reprezenta astfel :



$$H + Cl = HCl$$



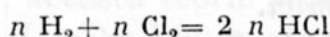
$$2\ H + O = H_2O$$



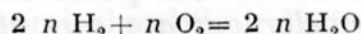
$$3\ H + N = NH_3$$

Pe cale experimentală s-a dovedit însă că în aceste reacţii de combinare se formează nu cîte un volum, ci cîte două volume de HCl, de H_2O şi de NH_3. Prin urmare, rezultatele experimentale contraziceau prevederile ipotezei atomiste a lui J. Dalton. Pentru a ieşi din acest impas fizicianul italian Amedeo Avogadro în 1811 şi fizicianul francez André-Marie Ampère în 1814 au elaborat, în mod independent, o ipoteză, potrivit căreia reacţiile de combinare exemplificate mai sus au loc între molecule diatomice de dihidrogen H_2 pe de o parte şi molecule diatomice de diclor Cl_2, molecule diatomice de dioxigen O_2 şi respectiv molecule diatomice de diazot N_2 pe de altă parte.

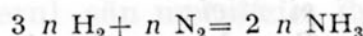
Prin utilizarea noţiunii de moleculă reacţiile precedente s-ar putea reprezenta astfel :



$$n\ H_2 + n\ Cl_2 = 2\ n\ HCl$$

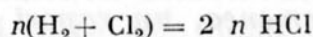


$$2\ n\ H_2 + n\ O_2 = 2\ n\ H_2O$$

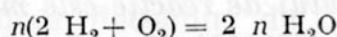


$$3\ n\ H_2 + n\ N_2 = 2\ n\ NH_3$$

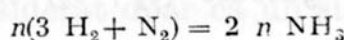
sau,



$$n(H_2 + Cl_2) = 2\ n\ HCl$$

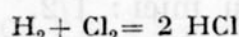


$$n(2\ H_2 + O_2) = 2\ n\ H_2O$$

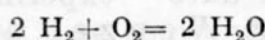


$$n(3\ H_2 + N_2) = 2\ n\ NH_3$$

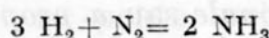
sau simplificîndu-se cu n:



$$H_2 + Cl_2 = 2\ HCl$$



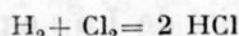
$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O$$



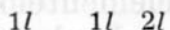
$$3\ H_2 + N_2 = 2\ NH_3$$

Ipoteza lui A. A v o g a d r o, cunoscută mai ales sub numele de legea cu același nume, se enunță astfel: *volume egale de gaze diferite, în condiții identice de presiune și temperatură, conțin același număr de molecule.*

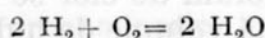
Dacă se exprimă în litri volumele gazelor reactante și cele ale produșilor de reacție se poate scrie:



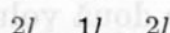
$$H_2 + Cl_2 = 2\ HCl$$



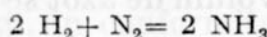
$$1l \quad 1l \quad 2l$$



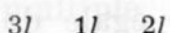
$$2\ H_2 + O_2 = 2\ H_2O$$



$$2l \quad 1l \quad 2l$$



$$2\ H_2 + N_2 = 2\ NH_3$$



$$3l \quad 1l \quad 2l$$

J. L. G a y - L u s s a c a măsurat, în aceleași condiții de presiune și temperatură, volumele gazelor reactante și cele ale produșilor de reacție și a constatat că există un raport de numere întregi și mici atît între volumele gazelor reactante:

$$\frac{H_2}{Cl_2} = \frac{1}{1} = 1; \quad \frac{2H_2}{O_2} = \frac{2}{1} = 2; \quad \frac{3H_2}{N_2} = \frac{3}{1} = 3,$$

cît și între volumele produșilor de reacție formați și volumul fiecărui gaz reactant în parte:

$$\frac{2HCl}{H_2} = \frac{2}{1} = 2; \quad \frac{2HCl}{Cl_2} = \frac{2}{1} = 2,$$

$$\frac{2H_2O}{2H_2} = \frac{2}{2} = 1; \quad \frac{2H_2O}{O_2} = \frac{2}{1} = 2,$$

$$\frac{2NH_3}{3H_2} = \frac{2}{3}; \quad \frac{2NH_3}{N_2} = \frac{2}{1} = 2.$$

În funcție de datele de mai sus, legea volumelor constante se poate enunța astfel: *între volumele elementelor gazoase reactante cît și între volumele produșilor de reacție și volumul fiecărui element gazos în parte există un raport de numere întregi și mici.*

Legea volumelor constante se mai poate enunța și astfel:

a) între volumele elementelor gazoase care se combină între ele există un raport de numere întregi și mici;

b) între volumele produșilor de reacție și volumul fiecărui element gazos în parte există, de asemenea, un raport de numere întregi și mici;

c) volumul V al produsului de reacție este mai mic sau cel mult egal cu suma volumelor elementelor gazoase $(v_1 + v_2)$ care se combină între ele: $V \leqslant v_1 + v_2$.

Legea volumelor constante, fiind analoagă legii proporţiilor definite în masă, poate fi denumită şi *legea proporţiilor definite în volume.*

Această lege poate fi explicată şi cu ajutorul ipotezei *diatomicităţii* unor molecule, cum sînt, de exemplu, cele de dihidrogen, dioxigen, diazot, diclor şi acid clorhidric.

În figura 10 este reprezentată explicarea legii volumelor constante prin diatomicitatea moleculelor de H_2, Cl_2, O_2, N_2 şi HCl. Trebuie subliniat

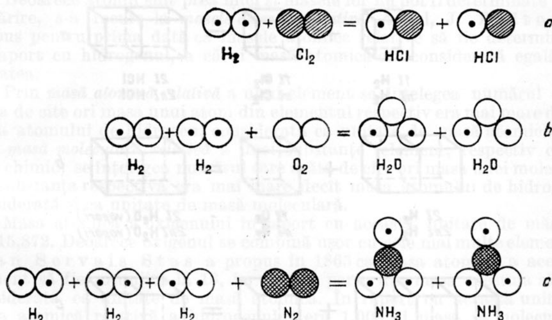


Fig. 10. Explicarea legii volumelor constante prin diatomicitatea moleculelor de H_2, Cl_2, O_2, N_2 şi HCl.

faptul că diatomicitatea moleculelor de dihidrogen, dioxigen, diazot, dihalogeni (F_2, Cl_2, Br_2 şi I_2) şi hidracizi ai acestora (HF, HCl, HBr şi HI) a fost demonstrată şi prin *spectrometria de masă* cu ajutorul *spectrografului* de masă al lui F. W. Aston.

În figura 11 este reprezentată explicarea legii volumelor constante cu ajutorul legii lui A. Avogadro.

Cînd J. Dalton a descoperit legea proporţiilor multiple, a introdus în chimie noţiunea de atom, iar atomismul care era doar o concepţie filozofică, s-a transformat într-o teorie ştiinţifică : un „atom simplu“ dintr-un element oarecare A se combină cu 1, 2, 3,... „atomi simpli“ din alt element B sau invers. Astfel, J. Dalton a reuşit să explice provenienţa mai multor compuşi din două elemente A şi B care interacţionează chimic. După cum s-a mai amintit, această teorie atomistă şi-a păstrat caracterul său mecanicist, deoarece J. Dalton considera că elementele erau formate exclusiv din „atomi simpli“, indestructibili, ca pe vremea lui Democrit, şi caracterul său metafizic, datorită faptului că atomii erau consideraţi imuabili, adică invariabili. Pe de altă parte J. Dalton susţinea în acelaşi timp că între cele două feluri de atomi, „simpli“ şi „compuşi“ ar fi existat doar deosebiri de ordin *cantitativ.* Altfel spus „atomul compus“ era considerat doar ca un sistem *sumativ*, adică o însu-

mare de „atomi simpli“ care se mişcau datorită unei substanţe nedefinite numită „termogen“.

Legea lui A. A v o g a d r o a fost combătută iniţial de chimistul suedez J a k o b J ö n s B e r z e l i u s, care elaborase în 1811 *teoria electrochimică* (dualistă), potrivit căreia combinarea elementelor era pusă pe seama faptului că atomii acestora erau încărcaţi cu sarcini electrice opuse şi se atrăgeau reciproc. De aceea existenţa moleculelor alcătuite

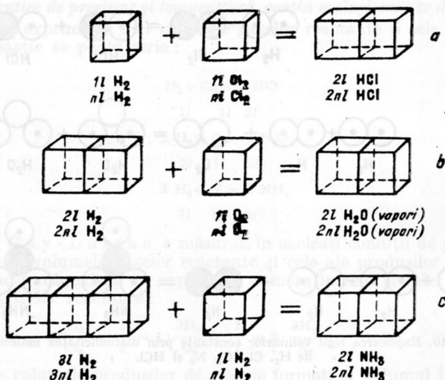


Fig. 11. Explicarea legii volumelor constante cu ajutorul legii lui A. A v o g a d r o:
a – sinteza HCl din elemente; *b* – sinteza H_2O în stare de vapori din elemente; *c* – sinteza NH_3 din elemente.

din doi sau mai mulţi atomi identici, considerată de pe poziţiile acestei teorii, era de neconceput. Teoria lui B e r z e l i u s a contribuit cel mai mult la nerecunoaşterea legii lui A v o g a d r o, care a fost dată uitării mai multe decenii şi reluată abia după infirmarea şi înlocuirea acestei teorii cu *teoria unitară*. Legea lui A v o g a d r o a fost pe deplin recunoscută, datorită cercetărilor ştiinţifice ale lui S t a n i s l a o C a n n i z z a r o, care s-a folosit de ea pentru prima oară în 1858 la determinarea maselor atomice relative.

Înaintea lui C a n n i z z a r o, în locul maselor atomice relative de azi, erau utilizaţi, în calcule, echivalenţii chimici. De exemplu, în cazul oxigenului, ca masă atomică relativă era utilizat echivalentul său chimic 8, iar formula apei era HO.

C a n n i z z a r o a utilizat pentru prima dată, în cazul oxigenului, masa atomică relativă actuală 16 şi actuala formulă a apei H_2O. Tot acesta a subliniat, pentru prima oară, că masele atomice ale elementelor gazoase

(H, O, N, F, Cl) sau ale elementelor care se transformă în stare gazoasă (Br şi I) sînt jumătăţi ale maselor lor moleculare, deoarece moleculele acestor elemente sînt diatomice.

1.4.2.7. Mase atomice şi mase moleculare

Deoarece atomii sînt prea mici şi masele lor nu pot fi determinate prin cîntărire, s-a recurs la *masele atomice relative*. Astfel, J. Dalton a propus pentru prima dată ca masele atomice relative să fie determinate în raport cu hidrogenul, a cărui masă atomică era considerată egală cu unitatea.

Prin *masă atomică relativă* a unui element se înţelegea numărul care arăta de cîte ori masa unui atom din elementul respectiv era mai mare decît masa atomului de hidrogen, considerată ca unitate de masă atomică, iar prin *masă moleculară relativă* a unei substanţe (element, respectiv compus chimic) se înţelegea numărul care arăta de cîte ori masa unei molecule din substanţa respectivă era mai mare decît masa atomului de hidrogen, considerată şi ca unitate de masă moleculară.

Masa atomică a oxigenului în raport cu această unitate de măsură era 15,872. Deoarece oxigenul se combină uşor cu cele mai multe elemente, Jean Servais Stas a propus în 1865 ca masa atomică a acestui element să fie rotunjită la 16, iar a 16-a parte din masa acestuia să fie considerată ca unitate de masă atomică. În raport cu această unitate, masa atomică relativă a hidrogenului era 1,008 şi masa sa moleculară relativă 2,016. În funcţie de noua unitate de masă atomică, prin masă atomică relativă a unui element se înţelegea numărul care arăta de cîte ori masa unui atom din elementul respectiv era mai mare decît a 16-a parte din masa atomului de oxigen, iar prin masă moleculară relativă a unei substanţe numărul care arăta de cîte ori masa unei molecule din substanţa respectivă era mai mare decît unitatea de masă amintită.

Definiţia masei atomice relative şi cea a masei moleculare relative, în funcţie de cea de a 16-a parte din masa atomului de oxigen obişnuit ($A_o = 16,000$), reflectă *scara chimică* (scara lui J. S. Stas). Această unitate a fost utilizată pînă la descoperirea izotopilor $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$ şi $^{18}_{8}O$. Cu acest prilej a fost aleasă ca unitate de masă *unitatea oxigen*, adică a 16-a parte din masa izotopului $^{16}_{8}O$.

Această unitate de masă atomică şi moleculară reflectă *scara fizică* (scara lui F. W. Aston), în care elementul oxigen (pleiada de izotopi $^{16}_{8}O$, $^{17}_{8}O$ şi $^{18}_{8}O$) are masa atomică 16,0044.

La congresul internaţional de chimie pură şi aplicată de la Montreal (Canada), din august 1961, scara chimică şi scara fizică au fost contopite într-una singură, în care a fost aleasă ca unitate de masă atomică, reprezentată prin iniţialele *uma* sau *amu* (engl. *atomic mass unity*), *unitatea carbon*, adică a 12-a parte din masa izotopului $^{12}_{6}C$. Această unitate se mai numeşte şi *dalton*, se reprezintă prin litera *d* şi este egală cu $1,67 \cdot 10^{-24}$ g sau $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg. În funcţie de dalton, masa atomică a $^{12}_{6}C$ este egală cu 12,000 000 d.

În tabela 3 sînt cuprinse masele atomice relative ale elementelor calculate de Uniunea Internaţională de Chimie pură şi aplicată (*IUPAC*)

T a b e l a 3

Masele atomice relative ale elementelor calculate de Uniunea Internațională de Chimie pură și aplicată, în unități carbon (daltoni)

Numele elementului	Simbolul	Z	A	Numele elementului	Simbolul	Z	A
Actiniu	Ac	89	[227]	Erbiu	Er	68	167,26
Aluminiu	Al	13	26,9815	Europiu	Eu	62	151,96
Americiu	Am	95	[243]	Fier	Fe	26	55,847
Antimoniu	Sb	51	121,75	Fermiu	Fm	100	[253]
Argint	Ag	47	107,868	Fluor	F	9	18,9984
Argon	Ar	18	39,948	Fosfor	P	15	30,9738
Arsen	As	33	74,9216	Franciu	Fr	87	[223]
Astatin	At	85	[210]	Gadoliniu	Gd	64	157,25
Aur	Au	79	196,9665	Galiu	Ga	31	69,72
Azot	N	7	14,0067	Germaniu	Ge	32	72,59
Bariu	Ba	56	137,34	Hafniu	Hf	72	178,49
Beriliu	Be	4	9,1021	Heliu	He	2	4,0026
Berkeliu	Bk	97	[247]	Hidrogen	H	1	1,007897
Bismut	Bi	83	208,9806	Holmiu	Ho	67	164,9303
Bor	B	5	10,811	Indiu	In	49	114,82
Brom	Br	35	79,904	Iod	I	53	126,9045
Cadmiu	Cd	48	112,40	Iridiu	Ir	77	192,22
Calciu	Ca	20	40,08	Kripton	Kr	36	83,80
Californiu	Cf	98	[251]	Lantan	La	57	138,9055
Carbon	C	6	12,011	Lawrenciu	Lr	103	[257]
Ceriu	Ce	58	140,12	Litiu	Li	3	6,941
Cesiu	Cs	55	132,9055	Lutețiu	Lu	71	174,97
Clor	Cl	17	35,453	Magneziu	Mg	12	24,305
Cobalt	Co	27	58,9332	Mangan	Mn	25	54,9380
Crom	Cr	24	51,996	Mendeleeviu	Md	101	[256]
Cupru	Cu	29	63,546	Mercur	Hg	80	200,59
Curiu	Cm	96	[247]	Molibden	Mo	42	95,94
Disprosiu	Dy	66	162,50	Neodim	Nd	60	144,24
Einsteiniu	Es	99	[254]	Neon	Ne	10	20,179

Tabela 3 (continuare)

Numele elementului	Simbolul	Z	A	Numele elementului	Simbolul	Z	A
Neptuniu	Np	93	237,0482	Seleniu	Se	34	78,96
Nichel	Ni	28	58,71	Siliciu	Si	14	28,086
Niobiu	Nb	41	92,9064	Sodiu	Na	11	22,9898
Nobeliu	No	102	[254]	Staniu	Sn	50	118,69
Osmiu	Os	76	190,2	Stronțiu	Sr	38	87,62
Oxigen	O	8	15,9994	Sulf	S	16	32,064
Paladiu	Pd	46	106,4	Taliu	Tl	18	204,37
Platină	Pt	78	195,09	Tantal	Ta	73	180,9479
Plumb	Pb	82	207,19	Tehnețiu	Tc	43	98,9062
Plutoniu	Pu	94	[242]	Telur	Te	52	127,60
Poloniu	Po	84	[210]	Terbiu	Tb	65	158,9254
Potasiu	K	19	39,102	Titan	Ti	22	47,90
Praseodim	Pr	59	140,9077	Toriu	Th	90	232,0381
Promețiu	Pm	61	[147]	Tuliu	Tm	69	168,9342
Protactiniu	Pa	91	231,0359	Uraniu	U	92	238,029
Radiu	Ra	88	226,0254	Vanadiu	V	23	50,9414
Radon	Rn	86	[222]	Wolfram	W	74	183,85
Reniu	Re	75	186,23	Xenon	Xe	54	131,30
Rodiu	Rh	45	102,9055	Yterbiu	Yb	70	173,04
Rubidiu	Rb	37	85,4678	Ytriu	Y	39	88,9059
Ruteniu	Ru	44	101,07	Zinc	Zn	30	65,37
Samariu	Sm	62	150,40	Zirconiu	Zr	40	91,22
Scandiu	Sc	21	44,9559				

în unități carbon. Trebuie subliniat faptul că masele atomice indicate în tabelă sînt valori medii corespunzătoare pleiadelor de izotopi și proporției acestora în elementul respectiv, iar masele atomice inscrise în paranteze corespund izotopilor radioactivi cu longevitatea cea mai mare.

1.4.2.7.1. Determinarea maselor moleculare relative ale substanțelor în stare gazoasă. Masele moleculare relative ale gazelor propriu-zise și ale substanțelor lichide și respectiv solide care se transformă prin încălzire în vapori fără a se descompune se determină cu ajutorul legii lui Avogadro.

Dacă m este masa unei molecule de gaz şi M masa unui volum V de gaz se poate scrie :

$$M = nm, \tag{22}$$

în care n este numărul moleculelor de gaz din volumul V. Dacă m' este masa unei molecule şi M' masa unui volum egal V din alt gaz se poate scrie :

$$M' = nm', \tag{23}$$

de unde

$$\frac{M}{M'} = \frac{m}{m'}, \tag{24}$$

adică *raportul maselor a două volume egale de gaze este egal cu raportul maselor lor moleculare relative.*

Dacă se notează cu ρ şi ρ' densităţile absolute ale celor două gaze se poate scrie :

$$M = V\rho, \tag{25}$$

$$M' = V\rho', \tag{26}$$

de unde :

$$\frac{M}{M'} = \frac{\rho}{\rho'}, \tag{27}$$

sau

$$\frac{m}{m'} = \frac{\rho}{\rho'}, \tag{28}$$

adică *raportul maselor moleculare relative a două gaze este egal cu raportul densităţilor.*

Dihidrogenul fiind cel mai uşor dintre gaze, se poate considera că masa sa atomică este egală cu unitatea. Molecula acestui element fiind diatomică — potrivit legii lui A v o g a d r o — masa sa moleculară este 2. Dacă în relaţia precedentă se înlocuieşte m' cu 2 se poate scrie :

$$\frac{m}{2} = \frac{\rho}{\rho'}, \tag{29}$$

sau

$$m = 2\frac{\rho}{\rho'}, \tag{30}$$

în care ρ' este densitatea dihidrogenului în raport cu aerul. Deoarece $\rho'=0,06949$ masa moleculară relativă m a unui gaz oarecare în raport cu dihidrogenul este :

$$m = \frac{2}{0,06949}\rho = 28,9\rho. \tag{31}$$

Dacă se înlocuieşte ρ din această relaţie cu d care reprezintă densitatea relativă a unui gaz în raport cu aerul, masa sa moleculară m este :

$$m = 28,9\ d. \tag{32}$$

Prin urmare, determinarea masei moleculare a unui gaz se reduce, de fapt, la determinarea densității relative *d* a gazului în raport cu aerul și la înmulțirea ei cu factorul 28,9.

Factorul 28,9 reprezintă „masa moleculară medie a aerului". Aerul fiind de 14,45 ori mai dens decît dihidrogenul, „masa moleculară medie a aerului" este produsul dintre masa moleculară 2 a dihidrogenului și 14,45 :

$$2 \times 14{,}45 = 28{,}9.$$

Factorul 28,9 reprezintă în același timp și produsul dintre masa unui litru de aer la 0° și 760 torr, egală cu 1,293 *g*, și volumul său molar adică 22,4 l :

$$1{,}293 \times 22{,}4 = 28{,}9632$$

prin volum molar înțelegîndu-se volumul ocupat de un mol de gaz în condiții normale, adică la 273,16°K (0°C) și $1{,}01326 . 10^5\ N/m^2$ (760 mm Hg sau 760 torr).

Volumul molar al unui gaz se află făcîndu-se raportul dintre masa unui mol și masa unui litru din gazul respectiv în condiții normale. De exemplu, volumul molar al dihidrogenului este raportul dintre masa unui mol din acest gaz, egală cu 2,015794 g, și masa unui litru din același gaz în condiții normale, egală cu 0,08987 g :

$$\frac{2{,}015794}{0{,}08987} = 22{,}429\ \text{l}$$

Volumul molar al dioxigenului este 22,395 l și al diazotului 22,404 l.

Potrivit legii lui A v o g a d r o, *volumul molar al gazelor perfecte în condiții normale este de* 22,41 l *și reprezintă media volumelor molare ale mai multor gaze.*

Masa moleculară relativă a unui gaz oarecare este egală cu masa unui volum molar din gazul respectiv în condiții normale. De exemplu, masa moleculară relativă a dihidrogenului este 2,015794, deoarece masa a 22,4 l din acest gaz cîntărește 2,015794 g.

Cînd formula moleculară a unei substanțe oarecare este cunoscută, masa sa moleculară se calculează prin însumarea produselor dintre masele atomice și indicii elementelor componente. De exemplu, în cifre rotunjite, masa moleculară a oxidului de dihidrogen H_2O este $(1 \times 2) + 16 = 18$, a etanolului C_2H_5OH este $(12 \times 2) + (5 \times 1) + (16 \times 1) + (1 \times 1) = 46$, a acidului sulfuric H_2SO_4 este $(1 \times 2) + (32 \times 1) + (16 \times 4) = 98$, a glucozei $C_5H_{12}O_6$ este $(12 \times 6) + (1 \times 12) + (16 \times 6) = 180$ ș.a.m.d.

Dintre metodele folosite pentru determinarea maselor moleculare ale substanțelor în stare dizolvată metoda *ebulioscopică* și metoda *crioscopică* sînt cele mai recomandabile, avîndu-se în vedere operativitatea lor. Despre aceste metode se va vorbi în 10.1.2.5.3 și respectiv 10.1.2.5.4.

Strîns legată de cele amintite mai sus este constanta fizică universală, numită numărul lui A v o g a d r o, adică *numărul moleculelor dintr-un mol de gaz în condiții normale* ($N = 6{,}0225 . 10^{23}$ molecule pe mol). Prin extindere această constantă fizică universală reprezintă și numărul moleculelor dintr-un mol al oricărei substanțe independent de presiune și temperatură. În acest caz se reprezintă prin aceeași literă și are aceeași valoare.

Această constantă reprezintă totodată și *numărul atomilor dintr-un atom-gram al oricărui element*, notîndu-se cu aceeași literă și valorînd $6{,}0225 . 10^{23}$ atomi pe atom-gram.

În funcție de numărul lui A v o g a d r o, se definesc *masa atomică absolută* și *masa moleculară absolută*. Astfel, *prin masă atomică absolută, m, a unui element se înțelege raportul dintre masa sa atomică relativă A și numărul lui* A v o g a d r o:

$$m = \frac{A}{N}. \tag{33}$$

De exemplu, masa atomică a hidrogenului, m_H, este:

$$m_H = \frac{1{,}007897}{6{,}0225 \cdot 10^{23}} = 1{,}67 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

Prin masă moleculară absolută m a unui element sau a unei combinații chimice oarecare se înțelege raportul dintre masa sa moleculară relativă, M, și numărul lui A v o g a d r o:

$$m = \frac{M}{N}. \tag{34}$$

De exemplu, masa moleculară absolută a dihidrogenului, m_{H_2}, este:

$$m_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{N} = \frac{2{,}015794}{6{,}0225 \cdot 10^{23}} = 3{,}34 . 10^{-24} \text{ g.}$$

1.4.2.7.2. Determinarea maselor atomice relative ale elementelor. Masele atomice relative ale elementelor se determină prin intermediul mai multor metode, dintre care cele mai utilizate sînt metoda C a n n i z z a r o, metoda D u l o n g și P e t i t și metoda *izomorfismului*.

Metoda C a n n i z z a r o. Cu ajutorul acestei metode se determină masele atomice ale acelor elemente care, fiind în stare solidă, dau combinații chimice în stare gazoasă. În acest scop se determină mai întîi masele moleculare relative ale mai multor compuși în stare gazoasă ai elementului a cărui masă atomică relativă se determină. Se face analiza elementară cantitativă a compușilor și se calculează cantitatea în grame de element care se află într-un mol de substanță. Cantitatea cea mai mică din elementul respectiv, conținută în fiecare mol din combinațiile chimice analizate, reprezintă un atom-gram și, prin urmare, masa atomică a elementului. Tabela 4 cuprinde datele referitoare la determinarea masei atomice relative a oxigenului și tabela 5 datele cu privire la determinarea masei atomice relative a sulfului.

Masa atomică relativă a unui element este un multiplu de numere întregi și mici al tuturor echivalenților săi chimici. De exemplu, masa atomică relativă a oxigenului este 16, care este multiplul de 2 al echivalentului său chimic în H_2O; masa atomică relativă a sulfului este 32, care este multiplul de 2 al echivalentului său chimic în H_2S, multiplul de 4 al echivalentului său chimic în SO_2 și multiplul de 6 al echivalentului său chimic în SO_3.

Tabela 4

Determinarea masei atomice relative a oxigenului

Compuși ai oxigenului	Echivalentul oxigenului	Masa moleculară	Cantitatea de oxigen dintr-un mol	Formula	Masa atomică relativă a oxigenului
Apă	8	18	16	H_2O	
Apă oxigenată	16	34	32	H_2O_2	16
Dioxid de sulf	16	64	32	SO_2	

Tabela 5

Determinarea masei atomice relative a sulfului

Compuși ai sulfului	Echivalentul sulfului	Masa moleculară	Cantitatea de sulf dintr-un mol	Formula	Masa atomică relativă a sulfului
Hidrogen sulfurat	16	34	32	H_2S	
Dioxid de sulf	8	64	32	SO_2	32
Trioxid de sulf	5,33	80	32	SO_3	

Metoda Dulong și Petit. Cercetătorii P. L. Dulong și A. Th. Petit au enunțat în 1819 *regula* ce le poartă numele: *la elementele în stare solidă, în condiții normale de temperatură, produsul dintre masa atomică relativă A și căldura specifică C este constant și egal cu* 6,4 *atom-gram.cal.*

De exemplu, fierul avînd căldura specifică 0,11 cal/g, conform regulii de mai sus, valoarea aproximativă a masei atomice relative a acestui metal este:

$$A_{Fe} = \frac{6,4}{0,11} = 58,18 \approx 58.$$

Echivalenții chimici ai Fe^{II} și Fe^{III} fiind 28 și respectiv 18,6, masa atomică a fierului trebuie să fie 56, deoarece multiplul de 2 al lui 28 este 56, avînd valoarea cea mai apropiată de masa atomică relativă a fierului, dată de regula amintită.

Cuprul avînd căldura specifică 0,093 cal/g, valoarea aproximativă a masei atomice relative a acestui metal este:

$$A_{Cu} = \frac{6,4}{0,093} = 68,8 \approx 69,$$

Echivalenţii chimici ai Cu^{I} şi Cu^{II} fiind 63,6 şi respectiv 31,8, multiplul de 2 al lui 31,8 este 63,6, avînd valoarea cea mai apropiată de masa atomică relativă a cuprului, dată de această regulă.

Regula Dulong-Petit îşi pierde valabilitatea la temperaturi joase şi în cazul elementelor chimice ale căror mase atomice sînt mai mici decît 35. Deoarece căldura specifică este direct proporţională cu temperatura, crescînd odată cu aceasta, regula respectivă poate fi aplicată şi elementelor uşoare ($A < 35$) dar numai la temperaturi ridicate.

Produsul AC reprezintă *cantitatea de căldură necesară unui atom-gram dintr-un element în stare solidă pentru a-şi ridica temperatura cu 1° şi, de aceea, se mai numeşte căldură atomică.*

Regula Dulong-Petit este inclusă în regula F. Neumann-H. Kopp care se enunţă astfel: *căldura molară C a unei combinaţii chimice în stare solidă este aproape egală cu suma căldurilor atomice ale elementelor componente.* Căldura atomică la temperatura obişnuită fiind aproape 6 cal/grd, se poate scrie:

$$C = 6\ n\ \text{cal/grd},$$

în care n reprezintă numărul atomilor din molecula respectivă.

Cannizzaro, utilizînd regula Neumann-Kopp, a determinat masa atomică a mercurului ($A_{Hg} = 200,1$).

Metoda izomorfismului. Cercetătorul francez J. L. Gay-Lussac a constatat sincristalizarea cristalelor de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ într-o soluţie de $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$. Altfel spus alaunii respectivi, fiind izomorfi, formează cristale mixte în orice proporţie. Cercetătorul german Eilhard Alfred Mittscherlich a descoperit legea care-i poartă numele: *substanţele care au o compoziţie chimică analoagă, sînt izomorfe, adică aparţin adesea aceluiaşi sistem cristalografic.* Astfel, KCl, KBr, KI cristalizează în sistemul cubic şi alaunii, $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$, cristalizează tot în sistemul cubic sub formă de octaedri, KH_2PO_4, KH_2AsO_4 şi $NH_4H_2PO_4$, $NH_4H_2AsO_4$ cristalizează în sistemul tetragonal ş.a.m.d.

J. J. Berzelius, bizuindu-se pe numeroase determinări experimentale, a descoperit reciproca legii izomorfismului: *substanţele izomorfe au adesea o compoziţie chimică analoagă.*

Cu ajutorul metodei izomorfismului se determină masele atomice relative ale unor elemente, cum este, de exemplu, iodul. Pentru aceasta se face analiza elementară cantitativă a două substanţe izomorfe: $KClO_3$, a cărui formulă moleculară este cea scrisă şi iodatul de potasiu, a cărui formulă moleculară se consideră necunoscută. Ambele săruri au o compoziţie chimică analoagă şi cristalizează în sistemul monoclinic.

Prin analiză se constată că un „mol" de $KClO_3$ conţine, în cifre rotunjite, 39 g potasiu, 35,5 g clor şi 48 g oxigen, iar într-un „mol" de iodat de potasiu se află 39 g potasiu, 127 g iod şi 48 g oxigen.

Deoarece într-un „mol" de $KClO_3$ 35,5 g clor reprezintă un atom-gram de clor, se poate deduce că într-un „mol" de iodat de potasiu 127 g de iod reprezintă un atom-gram de iod.

În determinarea maselor atomice relative ale unor elemente chimice un rol deosebit a avut şi sisemul periodic al lui D. I. Mendeleev. De exemplu, elementului beriliu i se atribuise în mod greşit valenţa 3. Înmul-

ţindu-se valenţa acestuia cu echivalentul său 4,5, beriliul ar fi avut masa atomică 13,5. Conform acestei mase atomice, beriliul ar fi trebuit să ocupe în perioada 2 a sistemului un loc între carbon şi azot. Cum însă între aceste elemente nu există alt element, s-a dedus că beriliul este divalent. Cu ajutorul sistemului periodic s-a rezolvat, de asemenea, problema plasării indiului în grupa III*a*, precum şi a altor elemente chimice în alte grupe.

Cu ajutorul unui aparat numit ***spectrometru de masă*** se determină masele atomice cu o exactitate mult mai mare decît prin intermediul metodelor chimice obişnuite, în care se utilizează echivalenţi chimici.

În timp ce pe cale chimică se obţin valori medii ale maselor atomice, cu ajutorul spectrometrului de masă se determină cu o exactitate sporită atît masele atomice ale izotopilor cît şi proporţiile în care aceştia intră în alcătuirea elementului mixt de analizat. Aceste proporţii sînt menţionate, apoi, în paranteze, după fiecare masă atomică în parte, ca în exemplele următoare : izotopii stabili ai hidrogenului : 1(99,984) şi 2(0,016), ai oxigenului : 16(99,76), 17(0,04) şi 18(0,20), ai carbonului : 12(98,9) şi 13(1,1), ai azotului : 14(99,6) şi 15(0,4), ai neonului : 20(90,5), 21(0,3) şi 22(9,2), ai clorului : 35(75,4) şi 37(24,6) ş.a.m.d.

2

STOECHIOMETRIA

Prin stoechiometrie (gr. *stoiheion*, element + gr. *metron*, măsură) se înţelege acel capitol din chimie care se referă la raporturile cantitative dintre elementele care intră în alcătuirea combinaţiilor chimice. Pe baza ecuaţiilor chimice şi a legilor combinaţiilor chimice şi ale gazelor pot fi calculate atît masele şi volumele substanţelor intrate în reacţii chimice cît şi masele şi volumele substanţelor rezultate din aceste reacţii.

Denumirea de stoechiometrie a fost introdusă pentru prima oară de J. B. Richter.

În cele ce urmează sînt date cîteva exemple de calcule stoechiometrice.

1. Să se calculeze masele sodiului şi clorului din 500 *g* clorură de sodiu.

Rezolvare

Masa unui „mol" de NaCl = 58,5 g

58,5 g NaCl . . . . 23 g Na

500 g NaCl . . . . *x* g Na

de unde

$$x = \frac{500 \cdot 23}{58,5} = 196,58 \text{ g Na}$$

$$500 - 196,58 = 303,42 \text{ g Cl.}$$

2. Să se calculeze masa calciului din 1 500 *g* fosfat tricalcic.

Rezolvare

1 „mol" de $Ca_3(PO_4)_2 = 310$ g

310 g $Ca_3(PO_4)_2$ . . . . 120 g Ca

1 500 g $Ca_3(PO_4)_2$ . . . . *x* g Ca

de unde

$$x = \frac{1\,500 \cdot 120}{310} = 580{,}64 \text{ g Ca.}$$

3. Cantitatea de 355 g zinc reacționînd cu acid clorhidric, să se calculeze masa și volumul dihidrogenului degajat în această reacție.

Rezolvare

$$Zn + 2\,HCl = H_2 + ZnCl_2$$

$$65{,}4 \text{ g} \qquad 2 \text{ g}$$

65,4 g Zn . . . . 2 g H_2

355 g Zn . . . . *x* g H_2

de unde

$$x = \frac{355 \cdot 2}{65{,}4} = 10{,}85 \text{ g } H_2.$$

2 g H_2 . . . . 22,4 l H_2

10,85 g H_2 . . . . *x* l H_2

de unde

$$x = \frac{10{,}85 \cdot 22{,}4}{2} = 121{,}52 \text{ l } H_2.$$

4. Obținîndu-se 379 g plumb prin reducerea la cald a oxidului de plumb cu cărbune, să se calculeze masa oxidului de plumb utilizată în această reacție.

Rezolvare

$$PbO + C = Pb + CO$$

$$223 \text{ g} \qquad 207 \text{ g}$$

207 g Pb . . . . 223 g PbO

379 g Pb . . . . *x* g PbO

de unde

$$x = \frac{379 \cdot 223}{207} = 408{,}29 \text{ g PbO.}$$

5. Combinîndu-se 900 l diazot cu dihidrogenul în condiții normale de presiune și temperatură, să se calculeze masa amoniacului degajat în această reacție.

Rezolvare

$$3\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

3 *volume* 1 *volum* 2 *volume*

1 l N_2 . . . . 2 l NH_3

900 l N_2 . . . . *x* l NH_3

de unde

$$x = \frac{900 \cdot 2}{1} = 1\,800 \text{ l } NH_3$$

22,4	l NH_3	17 g NH_3
1 800	l NH_3	x g NH_3

de unde

$$x = \frac{1\,800 \cdot 17}{22{,}4} = 1\,366{,}07 \text{ g } NH_3.$$

6. Într-un recipient de 100 l aflîndu-se dioxigen la 0° și 500 atm, să se calculeze masa gazului evacuat, dacă presiunea sa după evacuare s-a micșorat de 10 ori, temperatura rămînînd constantă.

Rezolvare

Volumul dioxigenului la 500 atm este $V_1 = 100$ l. Volumul V pe care gazul respectiv l-ar ocupa la 1 atm este conform legii B o y l e - M a r i o t t e :

$$V = \frac{p_1 V_1}{p} = 500 \cdot 100 = 50\,000 \text{ l.}$$

După evacuarea unei părți a gazului din recipient volumul gazului rămas la 50 atm este $V_2 = V_1 = 100$ l. Volumul V' pe care gazul l-ar ocupa la 1 *atm* este :

$$V' = \frac{p_2 V_2}{p} = 50.100 = 5\,000 \text{ l.}$$

Volumul dioxigenului evacuat este :

$$V - V' = 50\,000 - 5\,000 = 45\,000 \text{ l } O_2$$

22,4	l O_2	32 g O_2
45 000	l O_2	x g O_2

de unde

$$x = \frac{45\,000 \cdot 32}{22{,}4} = 64{,}286 \; kg \; O_2.$$

7. Încălzindu-se 1 200 g clorură de amoniu cu hidroxid de calciu, să se calculeze volumul și masa amoniacului rezultat, precum și masa clorurii de calciu și a apei rezultate în această reacție.

Rezolvare

$$\underset{2.53{,}5\ g}{2\ NH_4Cl} + Ca(OH)_2 = \underset{2.22{,}4\ l}{2\ NH_3} + \underset{111\ g}{CaCl_2} + \underset{2.18\ g}{+\ 2\ H_2O}$$

53,5	g NH_4Cl	22,4 l NH_3
1 200	g NH_4Cl	x l NH_3

de unde

$$x = \frac{1\,200 \cdot 22{,}4}{53{,}5} = 502{,}43 \text{ l } NH_3.$$

22,4 l NH_3 . . . . 17 g NH_3
502,43 l NH_3 . . . . x g NH_3

de unde

$$x = \frac{502{,}43 \cdot 17}{22{,}4} = 381{,}30\ g\ NH_3.$$

2.53,5 g NH_4Cl . . . . 111 g $CaCl_2$
1 200 g NH_4Cl . . . . x g $CaCl_2$

de unde

$$x = \frac{1\,200 \cdot 111}{2 \cdot 53{,}5} = 1244{,}85\ g\ CaCl_2.$$

53,5 g NH_4Cl . . . . 18 g H_2O
1 200 g NH_4Cl . . . . x g H_2O

de unde

$$x = \frac{1\,200 \cdot 18}{53{,}5} = 403{,}73\ g\ H_2O.$$

8. Tratîndu-se în cuptorul electric cu dioxid de siliciu și cărbune o tonă de fosfat tricalcic brut care conține 65% $Ca_3(PO_4)_2$, randamentul reacției fiind 87%, să se calculeze masele fosforului alb și metasilicatului de calciu, rezultate în acestă reacție.

Rezolvare

$$2\ Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10\ C = P_4 + 6CaSiO_3 + 10CO$$
2.310 g   4.31 g 6.116 g

Masa fosfatului tricalcic intrată în reacție este:

$$\frac{1000 \cdot 65}{100} = 650\ kg\ Ca_3(PO_4)_2.$$

2.310g $Ca_3(PO_4)_2$ . . . . 4,31 g P_4
650 000 g $Ca_3(PO_4)_2$ . . . . x g P

de unde

$$x = \frac{650\,000 \cdot 4{,}31}{2 \cdot 310} = 130\ kg\ P_4.$$

Randamentul reacției fiind 87%, masa fosforului alb este:

$$130\ \frac{87}{100} = 113{,}1\ kg\ P_4$$

310 g $Ca_3(PO_4)_2$ . . . . 3.116g $CaSiO_3$
650 000 g $Ca_3(PO_4)_2$ . . . . x g $CaSiO_3$

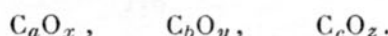
de unde

$$x = \frac{650\,000 \cdot 3 \cdot 116}{310} = 729{,}677\ kg\ CaSiO_3.$$

9. **Compozițiile procentuale ale celor trei oxizi ai carbonului fiind 42,85 % carbon și 57,15 % oxigen, 52,94 % carbon și 47,06 % oxigen, 27,27 % carbon și 72,73 % oxigen, să se stabilească formulele lor moleculare.**

Rezolvare

Notîndu-se cu *a, b, c* indicii atomilor de carbon și cu *x, y, z* indicii atomilor de oxigen, formulele moleculare ale celor trei oxizi sînt :



$$C_aO_x, \qquad C_bO_y, \qquad C_cO_z.$$

Compozițiile moleculare ale celor trei oxizi sînt :

$$\begin{array}{ccc} C:12a & C:12b & C:12c \\ O:16x & O:16y & O:16z \end{array}$$

Scriindu-se proporționalitatea între compoziția moleculară și cea procentuală :

$$\frac{12\,a}{42{,}85} = \frac{16\,x}{57{,}15},$$

în care pentru $a = 1$:

$$x = \frac{12 \cdot 57{,}15}{16 \cdot 42{,}85} = \frac{685{,}80}{685{,}60} \approx 1.$$

În mod analog :

$$\frac{12\,b}{52{,}94} = \frac{16\,y}{47{,}06}$$

$$\frac{12\,c}{27{,}27} = \frac{16\,z}{72{,}73},$$

în care pentru $b = 1$ și $c = 1$:

$$y = \frac{12 \cdot 47{,}06}{16 \cdot 52{,}94} = 0{,}66 = \frac{2}{3},$$

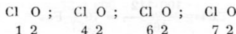
$$z = \frac{12 \cdot 72{,}73}{16 \cdot 27{,}27} = 2.$$

Prin urmare formulele moleculare ale celor trei oxizi sînt : CO, $CO_{2/3}$ sau C_3O_2 și CO_2.

10. Să se stabilească formulele chimice ale oxizilor clorului monovalent, tetravalent, hexavalent și heptavalent.

Rezolvare

Scriindu-se unul lîngă altul simbolurile chimice ale elementelor din oxizii respectivi, se menționează dedesubtul acestora valențele corespunzătoare :



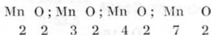
$$\begin{array}{cccc} Cl\ \ O\ ; & Cl\ \ O\ ; & Cl\ \ O\ ; & Cl\ \ O \\ 1\ \ 2 & 4\ \ 2 & 6\ \ 2 & 7\ \ 2 \end{array}$$

Pentru aflarea indicilor se împarte cel mai mic multiplu comun la fiecare valență în parte. Astfel, în cazul oxidului de diclor, cel mai mic multiplu comun fiind 2, indicii sînt 2/1 și 2/2, iar formula este Cl_2O ; pentru dioxidul de clor, cel mai mic multiplu comun este 4, indicii sînt 4/4 și 4/2, iar formula este ClO_2 ; pentru trioxidul de clor (hexoxidul de diclor) cel mai mic multiplu comun este 6, indicii sînt 6/6 și 6/2, iar formula este ClO_3 sau Cl_2O_4 ; în cazul heptoxidului de diclor cel mai mic multiplu comun este 14, indicii sînt 14/7 și 14/2, iar formula este Cl_2O_7.

11. Să se stabilească formulele chimice ale oxizilor manganului divalent, trivalent, tetravalent și heptavalent.

Rezolvare

Conform celor amintite anterior se poate scrie :



Pentru oxidul de mangan divalent indicii sînt 2/2 și 2/2, iar formula este MnO ; în cazul trioxidului dimanganic, indicii sînt 6/3 și 6/2, iar formula este Mn_2O_3 ; pentru dioxidul de mangan indicii sînt 4/4 și 4/2, iar formula este MnO_2 ; în cazul heptoxidului dimanganic, indicii sînt 14/7 și 14/2, iar formula este Mn_2O_7.

12. Trioxidul dicromic conține 68,4 % crom și 31,6 % oxigen. Echivalentul chimic al oxigenului fiind 8, să se determine echivalentul chimic al cromului trivalent.

Rezolvare

$$\frac{E_{\text{CrIII}}}{E_{\text{O}}} = \frac{68,4}{31,6},$$

sau

$$\frac{E_{\text{CrIII}}}{8} = \frac{68,4}{31,6},$$

de unde

$$E_{\text{CrIII}} = \frac{8 \cdot 68,4}{31,6} = 17,3.$$

13. Magnetita, Fe_3O_4, hematita, Fe_2O_3, și sideroza, $FeCO_3$, fiind în stare pură, să se determine conținutul lor în fier.

Rezolvare

Masele lor moleculare sînt : 232 pentru Fe_3O_4, 160 pentru Fe_2O_3 și 116 pentru $FeCO_3$.

232 g Fe_3O_4 . . . . .168 g Fe
100 g Fe_3O_4 . . . . .x g Fe

de unde

$$x = \frac{100 \cdot 168}{232} = 72,41\,\%\ \text{Fe}.$$

160 g Fe_2O_3 . . . . .112 g Fe
100 g Fe_2O_3 . . . . .x g Fe

de unde

$$x = \frac{100 \cdot 112}{160} = 70\,\%\ \text{Fe}.$$

116 g $FeCO_3$ . . . . .56 g Fe

100 g $FeCO_3$ . . . . x g Fe

de unde

$$x = \frac{100 \cdot 56}{116} = 48{,}27\,\%\ \text{Fe}.$$

Prin urmare, în funcție de conținutul de fier, magnetita este minereul cel mai bogat și sideroza minereul cel mai sărac.

14. Pentru a obține în fiecare cuptor înalt cite o tonă de fontă cu 92 % Fe să se calculeze cantitatea de magnetită cu 72,41 % Fe care trebuie introdusă în primul cuptor înalt, cantitatea de hematită cu 70 % Fe, necesară în al doilea cuptor înalt, și cantitatea de sideroză cu 48,27 % Fe, necesară în al treilea cuptor înalt.

Rezolvare

În primul cuptor înalt cantitatea necesară de magnetită este :

$$\frac{92}{72{,}41} = 1{,}27\ \text{t},$$

în al doilea cuptor înalt cantitatea necesară de hematită este :

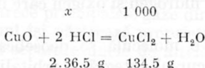
$$\frac{92}{70} = 1{,}31\ \text{t}$$

și în al treilea cuptor înalt cantitatea necesară de sideroză este :

$$\frac{92}{48{,}27} = 1{,}90\ \text{t}.$$

15. Să se calculeze cantitatea de acid clorhidric necesară la prepararea a 1 000 g $CuCl_2$ din CuO.

Rezolvare



$$\underset{}{CuO} + \underset{2 \cdot 36{,}5\ g}{\overset{x}{2\,HCl}} = \underset{134{,}5\ g}{\overset{1\,000}{CuCl_2}} + H_2O$$

Se stabilește proporția :

$$\frac{x}{73} = \frac{1\,000}{134{,}5},$$

de unde

$$x = \frac{73 \cdot 1\,000}{134{,}5} = 542{,}75\ \text{g HCl}.$$

3

STRUCTURA ATOMILOR

Atît proprietățile atomilor și nucleelor atomice cît și cele ale moleculelor și ionilor reprezintă nu numai o simplă însumare a proprietăților părților care intră în alcătuirea acestor particule, ci conțin trăsături noi, radical diferite de cele ale părților componente. De aceea atomii, nucleele atomice, moleculele și ionii se numesc *sisteme integrale*.

Proprietățile sistemelor integrale se mai numesc proprietăți *integrative* și se datoresc interrelațiilor particulelor care intră în alcătuirea sistemelor respective.

Părțile integrate într-un sistem integral oarecare dobîndesc proprietăți noi, radical diferite de proprietățile pe care le manifestau înaintea procesului de integrare, deoarece în interiorul sistemului integral, format prin asamblarea lor, interacționează, influențîndu-se reciproc. De exemplu, într-un atom oarecare nucleul atomic, a cărui sarcină electrică este Ze^+, interacționează cu Z electroni din învelișul electronic al atomului și cele două cantități de electricitate, fiind egale și de semn contrar ($Ze^+=Ze^-$), se neutralizează reciproc, conform legii lui Charles Coulomb, astfel încît atomul respectiv este electric neutru, manifestînd proprietăți integrative, radical diferite atît de cele ale nucleului atomic cît și de cele ale electronilor din înveliș.

În mod analog într-un nucleu atomic oarecare, nucleonii (protonii și neutronii) interacționează, influențîndu-se reciproc, astfel încît nucleul respectiv manifestă proprietăți integrative, care se deosebesc radical atît de cele ale protonilor cît și de cele ale neutronilor. De exemplu, proprietățile integrative ale deuteronului se deosebesc radical de cele ale protonului și neutronului, care intră în alcătuirea deuteronului, iar proprietățile integrative ale tritonului diferă radical de cele ale protonului și ale celor doi neutroni, care intră în alcătuirea tritonului.

Proprietățile integrative ale unei molecule de apă sînt complet diferite de cele ale atomilor de hidrogen și oxigen care intră în alcătuirea moleculei respective.

Atomii integrați într-o moleculă se deosebesc de aceiași atomi în stare liberă, deoarece în cursul integrării orbitalii lor suferă modificări radicale. Se spune adesea că molecula H_2 este formată din doi atomi de hidrogen. Din păcate însă această afirmație nu reflectă realitatea. Pentru a ne exprima corect, ar trebui să spunem că molecula H_2 este alcătuită din doi protoni și doi electroni, deoarece în cursul integrării are loc modificarea orbitalilor atomici, cunoscută sub numele de *hibridizare*.

În general, cînd doi atomi care îndeplinesc condiția de a se combina între ei, se apropie unul de altul la o distanță corespunzătoare diametrului moleculei pe care vor forma-o prin integrare, proprietățile lor se schimbă în salt, adică în mod brusc. S-a ajuns la concluzia că schimbarea are loc

în salt, deoarece în cursul integrării atomilor în moleculă nu s-a constatat existența vreunor particule intermediare.

Deosebiri esențiale există și între proprietățile unui ion și cele ale atomului din care provine. De exemplu, atomul de sodiu, $(1s^2)$ $(2s^2)$ $(2p^6)$ $(3s^1)$, avînd un electron de valență în orbitalul $3s$, reacționează cu apa, dînd hidroxid de sodiu și hidrogen :



$$Na + H_2O = NaOH + 1/2\ H_2$$

spre deosebire de ionul de sodiu $(1s^2)$ $(2s^2)$ $(2p^6)^+$ care nu descompune apa, ci se hidratează cu opt molecule de apă : $Na^+ . 8\ H_2O$. Acest ion nu descompune apa, deoarece are în stratul L, devenit exterior, opt electroni cuplați (configurația electronică exterioară a neonului).

Între un sistem integral oarecare și părțile sale componente există *relații de interdependență*. De exemplu, orice atom acționează asupra nucleului său și asupra electronilor din înveliș, iar nucleul și electronii, la rîndul lor, își exercită acțiunea asupra atomului. Datorită acestor relații de interdependență atomii își mențin *integritatea* în cursul reacțiilor chimice. În mod analog orice moleculă acționează asupra atomilor din care este formată, iar aceștia, la rîndul lor, își exercită acțiunea asupra moleculei respective.

O moleculă oarecare este un sistem integral mai complex decît atomii componenți și oricare dintre atomii respectivi este, la rîndul lui, un sistem integral mai complex decît nucleul său atomic. Prin urmare, între o moleculă oarecare și atomii din care este formată există relații de interdependență și de *subordonare*. De exemplu, moleculei de H_2O îi sînt subordonați atomii componenți, iar moleculei de dioxid de carbon i se subordonează atomul de carbon și cei doi atomi de oxigen care intră în alcătuirea moleculei respective.

În funcție de cele amintite mai sus, se poate spune că *întregul univers este, de fapt, o înlănțuire nesfîrșită de sisteme integrale, legate între ele prin relații genetice și ierarhice*.

Pe lîngă sistemele integrale, în natură există și sisteme, ale căror proprietăți reprezintă doar o simplă însumare a proprietăților părților componente și care, datorită acestui fapt, se numesc *sisteme sumative*. Din grupul acestor sisteme fac parte *amestecurile*. Atît substanțele care se află în natură cît și cele obținute prin prelucrarea diferitelor materii prime se înfățișează de regulă sub formă de amestecuri. Aerul, de exemplu, este un sistem sumativ, deoarece principalele gaze din care este alcătuit : diazotul, dioxigenul și argonul își păstrează proprietățile neschimbate și, datorită acestui fapt, pot fi separate unele de altele.

Noțiunea de sistem sumativ se poate înțelege mai ușor cu ajutorul conceptului de *entropie* (gr. *entropus*, reîntoarcere, involuție). Entropia se notează cu litera S și se reprezintă prin relația :

$$S = k \ln w, \tag{35}$$

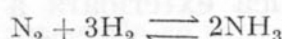
în care k este constanta lui B o l t z m a n n $(k = 1{,}38 . 10^{-16}\ \mathrm{erg/°K})$ iar W reprezintă *probabilitatea termodinamică* a unei stări oarecare.

Existența unui amestec are o probabilitate termodinamică mai mare decît existența componentelor sale în stare izolată și, de aceea, entropia unui amestec este mai mare decît cea a componentelor sale în stare izolată.

Astfel se explică faptul că la izolarea componentelor dintr-un amestec entropia acestuia trebuie micşorată şi pentru aceasta este necesară consumarea unei anumite cantităţi de energie.

Orice sistem sumativ există atît timp cît componentele sale coexistă. Astfel, dacă unul dintre componentele aerului este îndepărtat printr-un mijloc oarecare, existenţa aerului ia sfîrşit.

Un sistem sumativ oarecare se transformă în anumite condiţii într-un sistem integral. De exemplu, sistemul sumativ, alcătuit dintr-un volum de diazot şi trei volume de dihidrogen, se transformă reversibil în amoniac, în anumite condiţii de presiune şi temperatură şi în prezenţa unor catalizatori :



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Moleculele de diazot şi dihidrogen, care sînt sisteme integrale în sistemul sumativ al celor două gaze iniţiale, se transformă prin combinare în molecule de amoniac, care sînt tot sisteme integrale, însă proprietăţile lor integrative se deosebesc radical de cele ale moleculelor de diazot şi dihidrogen.

Între sistemele integrale şi cele sumative există sisteme *intermediare* numite *soluţii*, care manifestă în acelaşi timp atît proprietăţi integrative cît şi proprietăţi sumative. În grupul proprietăţilor integrative ale soluţiilor intră procesele chimice care însoţesc dizolvarea, cum sînt, de exemplu, *absorbţia*, respectiv *degajarea căldurii* şi *asociaţia moleculară*, manifestată prin intermediul *legăturilor de hidrogen*. Din grupul proprietăţilor sumative fac parte anumite procese fizice, datorită cărora substanţele dizolvate îşi păstrează în cursul dizolvării compoziţia chimică şi proprietăţile. De aceea substanţele dizolvate pot fi separate de solvenţii lor din soluţiile respective prin diferite mijloace fizice.

Atomii, moleculele, ionii şi celelalte particule care intră în alcătuirea materiei se află în mişcare necontenită. Mişcarea reprezintă raţiunea de a fi a materiei, modul ei de existenţă. Despre mişcarea materiei F. Engels în cartea sa *Anti-Dühring* scria : „Mişcarea este modul de existenţă a materiei. Niciodată şi nicăieri n-a existat materie fără mişcare şi nici nu poate exista"[1].

Natura este reprezentată de materia în mişcare. Mişcarea, fiind nesfîrşită ca şi materia, nu poate fi nici creată din nimic şi nici distrusă, adică redusă la nimic. Cauza mişcării materiei rezidă în ea însăşi, fiind determinată de *legea unităţii şi luptei contrariilor*, de interacţiunile laturilor, tendinţelor şi proceselor cotrare, existente în orice sistem integral, în orice fenomen, precum şi de interacţiunile sistemelor integrale cu diferite fenomene din afara lor.

3.1. MODELUL ATOMIC AL LUI E. RUTHERFORD

În 1.4.2.1 s-a amintit doar în treacăt că devierea razelor α emise de elementul radioactiv numit poloniu la trecerea lor prin foiţe metalice subţiri, efectuată de E. Rutherford în 1911, a condus la descoperirea

[1] Engels, F., *Anti-Dühring*, Editura Politică, Bucureşti, 1966, p. 62.

nucleului atomic și la elaborarea primului model planetar al atomului. În acest model prin nucleu atomic se înțelege partea centrală a atomului, în care se află sarcinile electrice pozitive și este concentrată aproape toată masa atomului. Electronii, la rîndul lor, se deplasează, descriind în jurul nucleului orbite circulare, respectiv eliptice, întocmai după cum planetele gravitează în jurul Soarelui. Din acest punct de vedere atomul ar putea fi asemuit într-o oarecare măsură cu un sistem solar în miniatură.

Raza atomului este în jur de 10^{-10} cm (10^{-2} Å), iar raza nucleului atomic este de aproape 10^{-15} cm (10^{-7} Å), nucleul atomic fiind de o sută de mii de ori mai mic decît atomul în care este inclus.

În spațiul intraatomic, cuprins între nucleu și stratul electronic exterior al atomului, se află Z electroni și cîmpurile generate de aceste particule.

Electronii care gravitează în jurul nucleului descriu orbite circulare, dacă forța lor *centripetă* ($f = e^2/r^2$) este egală cu forța lor *centrifugă* ($f = mv^2 / r^2$).

Prin intermediul acestui model atomic au fost explicate *proprietățile optice, magnetice* și *chimice* ale atomilor. Astfel, proprietățile optice ale atomilor se datoresc interacțiunii razelor luminoase cu cîmpurile electrice din interiorul atomilor, iar proprietățile lor magnetice sînt determinate de cîmpul magnetic, creat de curenții electrici circulari, generați în cursul deplasării electronilor în jurul nucleului. Proprietățile chimice se datoresc pe de o parte faptului că atomii metalelor, cedînd electronii lor de valență, se transformă în ioni pozitivi, iar pe de altă parte faptului că atomii nemetalelor, primind în același timp electronii cedați de atomii metalelor, se transformă în ioni negativi.

Din păcate însă, cu ajutorul acestui model atomic, cercetătorii n-au putut să explice nici modul în care electronii sînt repartizați în jurul nucleului atomic, nici spectrele de linii ale atomilor și nici mecanismul prin care energia luminoasă este absorbită și emisă.

3.1.1. SPECTRE ATOMICE

Pentru cercetarea spectrelor se utilizează *spectroscoape, spectrografe* și *spectrometre*. În timp ce la spectroscop observarea spectrului este exclusiv vizuală, la spectrograf este înregistrată fotografic, iar la spectrometru variația intensității componentelor spectrale este înregistrată electric, ceea ce îi conferă un surplus de sensibilitate față de celelalte aparate similare.

Poziția unei linii spectrale se poate preciza cu ajutorul lungimii de undă care se exprimă în *nanometri*[1] (nm) sau în *angströmi* (Å). De exemplu, lungimea de undă a liniei galbene a sodiului, λ_D, este egală cu 589 nm sau 5 890 Å.

Atomii substanțelor în stare gazoasă, absorbind energie, trec din starea inițială, neexcitată, într-o stare excitată care durează 10^{-7}—10^{-8}s.

---

[1] Un nanometru (lat. *nanus*, pitic) este a miliarda parte dintr-un metru: $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{m} = 10^{-7} \text{ cm} = 10.10^{-8} \text{ cm} = 10$ Å.

Cînd atomii revin în starea inițială, energia absorbită este emisă sub formă de energie radiantă. În aceste condiții iau naștere *spectrele de emisie*. Aceste spectre pot fi: *de flacără*, *de arc* și *de scînteie*, după cum excitarea atomilor a avut loc în flacăra unui bec de gaz, într-un arc electric și respectiv într-o scînteie electrică. Spectrele de emisie ale atomilor sînt: *de linii* și *de serii*. Spectrele de serii sînt formate din linii spectrale foarte apropiate între ele, grupate în *serii spectrale*, despre care se va vorbi în cele ce urmează.

Prin cercetarea spectrelor atomice se pot strînge informații privind atît structura învelișului electronic cît și absorbția și emisia energiei luminoase de către atomii respectivi.

În afară de spectrele atomice există și *spectre moleculare* care se datoresc unor tranziții ale electronilor între diferite nivele energetice ale moleculelor în stare liberă. Astfel de spectre sînt caracteristice combinațiilor chimice și sînt situate în regiunile: infraroșie ($\lambda > 760$ nm), vizibilă (760—380 nm) și ultravioletă ($\lambda < 380$ nm) ale spectrului luminos. Spectrele moleculare se mai numesc *spectre de benzi*, deoarece sînt formate din benzi (grupuri) de linii spectrale, foarte apropiate între ele. Spectrele de benzi, la rîndul lor, pot fi: *de rotație*, *de vibrație-rotație* și *electronice*.

3.1.1.1. Spectrul atomic al hidrogenului

Dacă într-un tub catodic cu hidrogen la presiunea de 0,1—1 torr se produc descărcări electrice, gazul respectiv emite lumină. Lumina emisă trece printr-un spectrograf cu prismă și lentile de cuarț, spectrul atomic al hidrogenului fiind înregistrat fotografic. Acest spectru este format din cinci *serii spectrale*, alcătuite din foarte multe linii, seriile respective fiind situate în toate regiunile spectrului luminos. De exemplu, seria spectrală a hidrogenului, situată în vizibil, (fig. 12) se numește seria B a l m e r

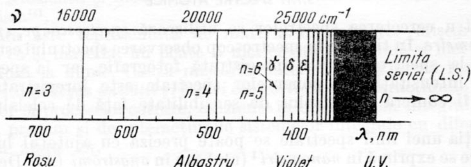


Fig. 12. Spectrul atomic al hidrogenului (seria B a l m e r).

și este alcătuită din numeroase linii spectrale, dintre care cele mai insemnate sînt: linia H_α, situată în roșu, linia H_β, situată în albastru, și liniile H_γ, H_δ și H_ε, situate în violet. După aceste linii spectrale urmează altele cu lungimi de undă din ce în ce mai mici și mai apropiate între ele, din ce în ce mai puțin intense și mai greu observabile, astfel încît spectrul

de linii, discontinuu, se transformă în spectru continuu. Liniile spectrale amintite mai sus au următoarele lungimi de undă : 656,3 nm (H_α), 486 nm (H_β), 434 nm (H_γ), 410 nm (H_δ) şi 397 nm (H_ε).

Valorile *numerelor de undă*[1] corespunzătoare se află din relaţia empirică, stabilită de J. J. Balmer în 1885 :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{36}$$

în care R este constanta Rydberg $= 109677{,}76\ \text{cm}^{-1}$ şi $n = 3, 4, 5, \ldots$ Astfel, pentru $n = 3$ rezultă numărul de undă al liniei H_α :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = \frac{5R}{36}, \tag{37}$$

pentru $n = 4$ rezultă numărul de undă al liniei H_β :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right) = \frac{3R}{16}, \tag{38}$$

pentru $n = 5$ rezultă numărul de undă al liniei H_γ :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{5^2}\right) = \frac{21R}{100}. \tag{39}$$

ş.a.m.d.

Relaţia lui Balmer a fost generalizată de W. Ritz în 1908, fiind axată pe *principiul de combinaţie* Rydberg-Ritz, potrivit căruia numărul de undă ν' este egal cu diferenţa a doi termeni spectrali :

$$\nu' = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2}, \tag{40}$$

în care $n_2 > n_1$. Primul termen spectral reflectă seria, numindu-se *termen al seriei* sau *termen constant*, iar ultimul termen spectral se referă la linia spectrală, numindu-se *termen al liniei* sau *termen curent*.

Celelalte serii spectrale ale hidrogenului sînt : seria Paschen (descoperită de F. Paschen în 1908), situată în infraroşu :

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right), \tag{41}$$

în care $n = 4, 5, 6, \ldots$

---

[1] Numărul de undă, ν', este inversul lungimii de undă, $1/\lambda$, adică numărul undelor electromagnetice dintr-un cm : $\nu' = 1/\lambda$. Acest număr poate fi reprezentat şi prin raportul dintre frecvenţa ν şi viteza c a luminii în vid : $\nu' = \nu/c$.

Frecvenţa ν a unei unde electromagnetice este raportul dintre viteza c a luminii în vid şi lungimea sa de undă : $\nu = c/\lambda$.

seria Brackett (descoperită de F. S. Brackett în 1922), situată tot în infraroşu:

$$\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right), \tag{42}$$

în care $n = 5, 6, 7, \ldots$

seria Pfund (descoperită de A. H. Pfund în 1924), situată, de asemenea, în infraroşu:

$$\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{5^2}-\frac{1}{n^2}\right), \tag{43}$$

în care $n = 6, 7, 8, \ldots$

şi seria Lyman (descoperită de T. Lyman în 1906–1916), situată în ultraviolet:

$$\frac{1}{\lambda}=R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{n^2}\right), \tag{44}$$

în care $n = 2, 3, 4, \ldots$

Dacă în relaţiile de mai sus n_2 tinde către infinit ($n_2 \to \infty$), relaţia:

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{R}{n_1^2}-\frac{R}{\infty}, \tag{45}$$

devine

$$\frac{1}{\lambda}=\frac{R}{n_1^2}, \tag{46}$$

şi se numeşte *limita seriei* (*L.S.*). În aceste condiţii numerele de undă au următoarele valori: R pentru seria Lyman, $R/4$ pentru seria Balmer, $R/9$ pentru seria Paschen, $R/16$ pentru seria Brackett şi $R/25$ pentru seria Pfund.

Deoarece atomii elementelor din grupele I*a* şi I*b* au un singur electron de valenţă, spectrele lor sînt analoage spectrului atomic al hidrogenului.

3.1.1.2. Teoria cuantelor

Max Planck, pentru a interpreta mecanismul absorbţiei şi emisiei de energie luminoasă, a elaborat în 1900 teoria care-i poartă numele. În această teorie, numită şi teoria cuantelor, se consideră că lumina se comportă în absorbţia şi emisia energiei luminoase ca şi cum ar fi alcătuită din corpuscule numite *cuante de lumină* sau *fotoni*. Astfel, o rază de lumină *monocromatică*, de lungime de undă λ şi frecvenţă ν, este absorbită sau emisă discontinuu, sub forma unor cuante de energie ε, egale cu $h\nu$:

$$\varepsilon = h\nu,$$

în care h este constanta universală a lui Planck sau *cuanta de acţiune*: $h = 6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg.*s*. şi ν frecvenţa.

3.1.1.3. Efectul fotoelectric

Cînd asupra unei plăci metalice, de exemplu, de zinc cade un fascicul de raze ultraviolete sau de raze X, metalul respectiv emite electroni. De aceea electronii emiși se numesc *fotoelectroni* și emisia lor se numește *efect fotoelectric*. Acest efect are loc, numai dacă lungimea de undă a luminii incidente este sub 350 nm. Lungimea de undă maximă, la care efectul fotoelectric poate avea loc, se numește *prag fotoelectric*. Acesta se exprimă în nanometri și reprezintă o caracteristică însemnată privind *fotosensibilitatea* metalelor. Astfel, metalele alcaline sînt cele mai fotosensibile dintre metale și, de aceea, pragul lor fotoelectric este situat în regiunea vizibilă a spectrului luminos. De exemplu, sodiul, avînd pragul fotoelectric la 650 nm, emite fotoelectroni chiar sub influența razelor luminoase, ale căror lungimi de undă sînt cuprinse între 380 și 650 nm.

Fizicianul german Albert Einstein a elaborat în 1905 teoria cu privire la efectul fotoelectric, subliniind că energia unui foton este egală cu energia de ionizare E_i, necesară expulzării electronului din rețeaua metalică, plus energia cinetică, $mv^2/2$, a fotoelectronului:

$$h\nu = E_i + mv^2/2, \tag{47}$$

relația de mai sus fiind cunoscută sub numele de *ecuația fotoelectrică* a lui Einstein. Energia cinetică a fotoelectronilor se măsoară, determinîndu-se diferența de potențial, V, care întîrzie fotoelectronii să ajungă la electrodul colector, numindu-se din această cauză *diferență de potențial întîrzietoare*. În acest caz se poate scrie:

$$eV = mv^2/2, \tag{48}$$

în care produsul eV se numește electronvolt și reprezintă lucrul mecanic efectuat împotriva cîmpului electrostatic.

Făcîndu-se înlocuirea în relația (47) se obține:

$$h\nu = E_i + eV, \tag{49}$$

de unde

$$eV = h\nu - E_i,$$

sau

$$V = \frac{h}{e}\nu - \frac{E_i}{e}. \tag{50}$$

Relația (50) exprimă dependența liniară dintre diferența de potențial întîrzietoare și frecvența ν a razelor incidente și este reprezentată grafic în figura 13. Această relație reprezintă, de fapt, ecuația unei drepte de forma: $y = mx + b$ în care m este ***coeficientul unghiular*** și ***b ordonata la origine***. Din relația (50) rezultă că raportul h/e dintre constanta lui Planck și sarcina electronului reprezintă coeficientul unghiular al dreptei. Pragul fotoelectric este la intersecția dreptei cu axa frecvențelor.

Fizicianul american R. A. Millikan a verificat experimental ecuația fotoelectrică a lui Einstein și prin intermediul unei celule

fotoelectrice (fig. 14) a măsurat diferenţa de potenţial întîrzietoare. Celula fotoelectrică, numită şi *ochi electric*, are multiple şi variate întrebuinţări ca, de exemplu, în filmul sonor, televiziune, la deschiderea şi închiderea automată a uşilor, la asigurarea pazei contra incendiilor etc.

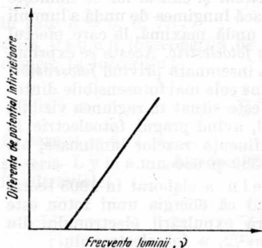


Fig. 13. Reprezentarea grafică a dependenţei liniare dintre diferenţa de potenţial întîrzietoare şi frecvenţa ν a razelor incidente.

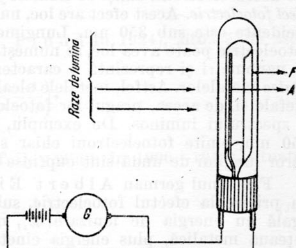


Fig. 14. Reprezentarea schematică a unei celule fotoelectrice:
A – anod; *F* – fotocatod; *G* – galvanometru.

3.1.1.4. Raze X

Aceste raze se numesc şi raze Roentgen, deoarece au fost descoperite de fizicianul german Wilhelm Conrad Roentgen în 1895 prin intermediul unui tub catodic Croockes (fig. 15). În acest tub presiunea era de 10^{-3} torr şi tensiunea de accelerare la electrozi de 10^4 volţi.

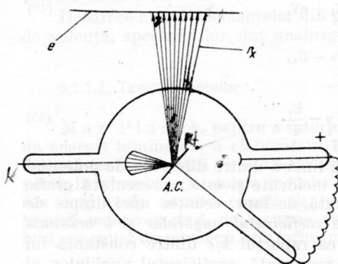


Fig. 15. Tub W. Crookes pentru obţinerea razelor X:
A.C – anticatod; γ_x – raze *X*; *e* – ecran fluorescent.

În tubul Coolidge, utilizat ulterior în acelaşi scop, presiunea era de 10^{-7} torr şi tensiunea de accelerare la electrozi de 10^5 volţi. Deoarece la descoperirea acestor raze caracterul lor era complet necunoscut, razele respective au fost denumite raze X. Abia în 1898 fizicienii G. G. Stockes şi J. Stoney au observat că razele X nu sînt deviate de un cîmp electric sau de unul magnetic, avînd deci un caracter electromagnetic, întocmai ca razele luminoase. Spre deosebire însă de acestea din urmă care

au lungimi de undă de 760—380 nm, razele X au lungimi de undă cuprinse între 0,1 şi 1 nm.

Fizicianul Max von Laue a realizat difractarea razelor X cu ajutorul dispozitivului reprezentat schematic în figura 16. Razele X,

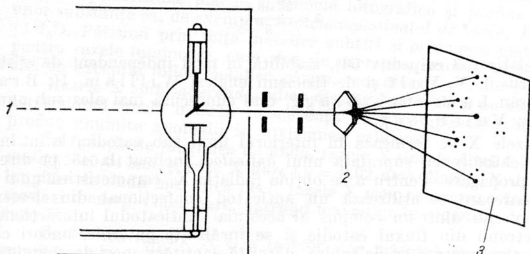


Fig. 16. Procedeul Max von Laue pentru difractarea razelor X prin cristale: 1 – tub electronic; 2 – cristal; 3 – placă fotografică.

căzînd pe suprafaţa unui cristal, formează pe placa fotografică situată îndărătul cristalului pete de intensitate diferită, situate simetric faţă de incidenţa razelor respective. Astfel de pete reprezintă franje de interferenţă, formate în urma difractării razelor X, la trecerea lor prin cristal.

Difracţia razelor X are loc numai pentru anumite valori ale unghiului lor de incidenţă. În figura 17 este reprezentată schematic interferenţa razelor X pe planele atomice ale unui cristal. Razele X paralele X_1 şi X_2 sînt reflectate de două plane atomice, paralele şi vecine. Interferenţa are loc, deoarece între razele X_1 şi X_2 există o *diferenţă de drum* $(EN + NF)$. Cînd această diferenţă de drum este egală cu lungimea de undă a razelor X sau cu un multiplu de număr întreg n de lungimi de undă:

$$EN + NF = n\lambda, \quad (51)$$

se produce un *maxim* de interferenţă, adică un maxim de intensitate luminoasă, concretizat printr-o pată intensă pe placa fotografică.

Dacă se notează cu d distanţa dintre două plane atomice paralele şi vecine, se poate scrie:

$$EN = NF = d \sin \alpha, \quad (52)$$

în care d se numeşte *constanta reţelei* şi α unghiul pe care raza X

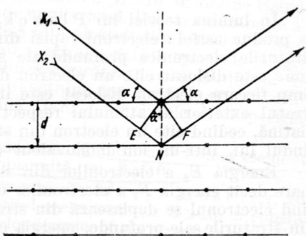


Fig. 17. Interferenţă a razelor X pe planele atomice ale unui cristal: X_1 şi X_2 – raze X incidente, paralele; d – constantă de reţea; $EN + NF$ – diferenţă de drum.

respectivă îl face cu fața cristalului. Prin urmare, în funcție de constanta rețelei și de unghiul de incidență α al razelor X, relația (52) devine:

$$2d \sin \alpha = n\lambda, \tag{53}$$

de unde

$$\lambda = \frac{2d \sin \alpha}{n}. \tag{54}$$

Relația (53 respectiv 54), stabilită în mod independent de cristalograful rus I. V. Vulf și de fizicienii englezi William H. Bragg și fiul său Lawrence Bragg, este cunoscută mai ales sub numele de legea Vulf-Bragg.

Razele X se formează în interiorul unui tub catodic, la întîlnirea razelor catodice cu suprafața unui *anticatod*, înclinat la 45° pe direcția lor de propagare. Pentru a se obține radiația X, caracteristică unui element oarecare, se utilizează un anticatod confecționat din elementul respectiv sau dintr-un compus al acestuia. Anticatodul interacționează cu electronii din fluxul catodic și se încălzește puternic, uneori chiar pînă la temperatura sa de topire, datorită cantității mari de energie care se eliberează. Pentru evitarea acestui neajuns anticatodul este confecționat de regulă dintr-un metal greu fuzibil, cum este, de exemplu, platina.

Sub influența fluxului catodic elementul care ne interesează și se află în alcătuirea anticatodului, emite raze X, care străbat sticla tubului catodic și pătrund în aerul înconjurător.

Emisia razelor X este, de fapt, un efect fotoelectric *invers*, care se produce în cursul interacțiunii electronilor rapizi din fluxul catodic cu electronii din straturile profunde ale atomilor. Deoarece toată energia eV a unui electron se transformă într-un foton, iar energia de ionizare, E_i, a metalului utilizat ca anticatod este neglijabilă în raport cu ceilalți termeni ai relației (47), astfel încît relația respectivă devine:

$$h\nu = eV. \tag{55}$$

În lumina teoriei lui Planck, despre care s-a amintit, razele X se produc astfel: electroni rapizi din fasciculul catodic pătrund pînă la straturile electronice profunde ale atomilor din metalul anticatodului, unde este dislocat cîte un electron din fiecare atom în parte. În același timp fiecare electron dislocat este înlocuit printr-un electron cedat din stratul exterior al atomului respectiv. Drept urmare, fiecare atom de platină, cedînd cîte un electron din stratul său exterior, se transformă, la rîndul lui, într-un ion monovalent ($Pt - e^- \rightarrow Pt^+$).

Energia E_2 a electronilor din stratul exterior al atomilor este mai mare decît energia E_1 a electronilor din straturile lor profunde. De aceea cînd electronul se deplasează din stratul exterior al unui atom într-unul din straturile sale profunde, energia electronului respectiv crește cu diferența energiilor, egală cu ($E_2 - E_1$). Electronul venit din stratul exterior, pentru a se menține în stratul profund al atomului, emite energia acumulată sub forma unei cuante de energie egală cu $h\nu$:

$$E_2 - E_1 = h\nu. \tag{56}$$

Cu cît diferența energiilor, egală cu $(E_2 - E_1)$, este mai mare, cu atît energia razei X emise este mai mare, avînd deci o frecvență mai mare și o lungime de undă mai mică.

Razele X, fiind electromagnetice, nu sînt deviate de un cîmp electric sau de unul magnetic; ionizează aerul și gazele, descărcînd un electroscop; impresionează plăcile și filmele fotografice și produc fluorescența unor substanțe ca, de exemplu, *tetracianoplatinatul de bariu*, $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4H_2O$. Pătrund prin foițe metalice subțiri și prin unele materiale opace pentru razele luminoase, cum sînt, de exemplu, lemnul, cartonul, carnea etc. cu excepția foilor metalice groase, mai ales de plumb, a oaselor etc.

Razele X sînt *bactericide*, adică distrug bacteriile și au efect *mutagen*, determinînd unele mutații în secvența unor componente biochimice și produc anumite anomalii în diviziunea celulară.

În funcție de lungimea de undă, razele X sînt de două feluri: raze X *moi* ($\lambda = 0{,}04$ nm) și raze X *dure* ($\lambda = 0{,}02$ nm). Razele X *dure*, avînd o lungime de undă mai mică decît razele X *moi*, respectiv o frecvență mai mare și o energie mai mare, pătrund mai adînc în organism decît celelalte raze X.

Cantitatea razelor X și a razelor γ se măsoară cu ajutorul unității numită *roentgen* (R): *cantitatea de raze* X *sau de raze* γ *care produce prin ionizarea unui cm³ de aer o sarcină electrică egală cu un franklin.*

Cercetătorul C.G. Barkla a constatat că, la întîlnirea razelor X cu un obstacol, iau naștere așa-zisele raze catodice *blînde*, raze X *primare* și raze X *secundare*. Emisia razelor catodice *blînde* se datorește unui efect fotoelectric: din atomii substanței care intră în alcătuirea obstacolului razele X dislocă electroni care sînt puși în libertate sub formă de raze catodice. Denumirea de blînde ce li se atribuie acestor raze catodice este justificată, deoarece energia lor este mai mică decît a razelor catodice generatoare de raze X.

Razele X *primare* au o intensitate egală cu cea a razelor X incidente, iar razele X *secundare* au o energie mai mică decît a celor *primare* și sînt caracteristice fiecărui metal în parte.

Spectrul de raze X al unui element cu $Z > 10$ se obține lăsîndu-se să cadă astfel de raze pe suprafața unui cristal dintr-o combinație a elementului respectiv. Spectrul format este alcătuit din *serii spectrale* care, la rîndul lor, sînt formate din linii spectrale. Seriile spectrale se notează prin literele *K*, *L*, *M* etc., în ordinea crescătoare a lungimilor de undă, iar liniile spectrale prin literele alfabetului grec, α, β, γ etc., în ordinea descrescătoare a lungimilor de undă. De exemplu, liniile seriei spectrale *K* se notează prin K_α, K_β, K_γ etc.

Trebuie subliniat că spectre de raze X formează numai elementele în stare solidă la temperatura obișnuită cu $Z > 10$.

Fizicianul englez Henry Gwyn-Jeffreys Moseley, comparînd spectrele de raze X ale diferitelor elemente cu $Z > 10$, a constatat în 1913 că pe măsura creșterii maselor atomice A și a numerelor de ordine Z ale elementelor, liniile lor spectrale se deplasează spre lungimi de undă mai mici, respectiv frecvențe mai mari. De exemplu, linia K_α a unui element cu numărul atomic Z este puțin deplasată spre o lungime de undă mai mică, respectiv o frecvență mai mare decît linia K_α a elementului cu numărul atomic $Z-1$.

H.G.J. Moseley, cercetînd spectrele de raze X ale elementelor, a descoperit legea ce-i poartă numele: *rădăcina pătrată a frecvenței* ν *a unei linii din spectrul de raze* X *este o funcție liniară a numărului atomic* Z *al elementului.* Pentru elementele cu $Z > 10$:

$$\sqrt{\nu} = K(Z - a), \tag{57}$$

în care K și a sînt unele constante a căror semnificație va fi relevată în rîndurile următoare.

Frecvența ν fiind egală cu c/λ și raportul ν/c fiind egal cu numărul de undă ν', legea lui Moseley poate fi scrisă și sub forma:

$$\nu' = R(Z - a)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \tag{58}$$

în care R este constanta lui Rydberg ($109677{,}76\ cm^{-1}$); Z — numărul atomic mai mare decît 10; a-constanta numită de *ecranare*, care reflectă numărul electronilor existenți între nucleul atomic și stratul căruia i-a aparținut electronul dislocat; iar $n_1 = 1, 2, 3, \ldots$ și $n_2 = n_1 + 1$, $n_1 + 2$, $n_1 + 3, \ldots$ se numesc *numere cuantice*.

În cazul seriei spectrale K_α legea lui Moseley se exprimă prin relația:

$$\nu' = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{3}{4} R(Z-1)^2 = 2{,}47 \cdot 10^{15}\,(Z-1)^2. \tag{59}$$

În figura 18 este reprezentată dependența liniară dintre rădăcina pătrată a numărului de undă al liniei spectrale K_α a unor elemente și numărul lor atomic $Z = 12-50$. Din diagramă lipsesc liniile spectrale K_α ale argonului și kriptonului, ale căror combinații chimice în stare solidă erau necunoscute, și linia K_α a tehnețiului cu $Z = 43$, care era necunoscut la data cînd au fost obținute spectrele de raze X ale celorlalte elemente din grupul amintit mai sus.

Cu ajutorul spectrelor de raze X au fost trase următoarele concluzii:

— între elementele H și He nu există nici un alt element;

— elementele cu $Z = 43, 61, 72, 75, 85$ și 87 lipseau, deoarece la data respectivă erau nedescoperite încă;

— inversiunile Ar-K, Co-Ni și Te-I, admise ca excepții chiar de Mendeleev în sistemul periodic, erau perfect justificate.

Prin intermediul legii lui Moseley s-a dovedit că periodicitatea proprietăților elementelor depinde de numărul atomic Z și nu de masa atomică A.

Ulterior van der Broeck a subliniat că Z are o semnificație dublă, reprezentînd atît numărul de ordine al elementelor în sistemul periodic cît și numărul protonilor, egal cu cel al electronilor din atomii elementului respectiv.

Din cercetarea atomilor cu ajutorul razelor X s-a ajuns la concluzia că seriile spectrale K, L, M etc. ale spectrului de raze X scot în evidență nivelele de energie K, L, M etc. ale electronilor din atomii cercetați.

Razele X sînt foarte importante, în primul rînd din punct de vedere teoretic, deoarece cu ajutorul lor s-a determinat numărul atomic Z al

elementelor şi modul în care electronii sînt repartizaţi în straturile *K*, *L*, *M* etc.

În al doilea rînd astfel de raze sînt extrem de insemnate din punct de vedere practic, deoarece se întrebuinţează în chimia analitică, în cristalografie, medicină şi *defectoscopie*. De exemplu, în unele amestecuri existenţa unui element chimic oarecare poate fi depistată cu ajutorul spectrului de raze X, fără a se izola elementul respectiv din proba de analizat.

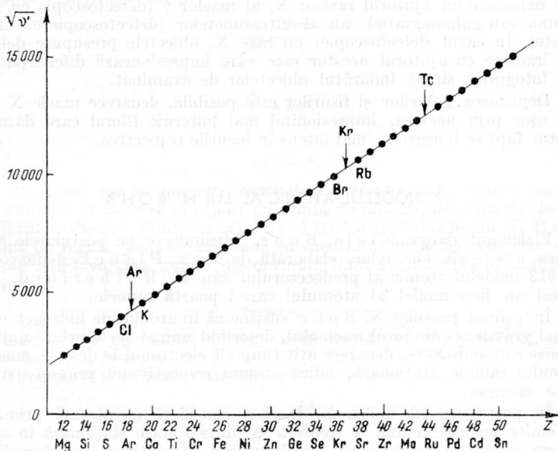


Fig. 18. Reprezentarea grafică a variaţiei $\sqrt{\nu'}$ a liniei $K\alpha$ din spectrul de raze X al elementelor în funcţie de numărul atomic *Z*.

Cu ajutorul difracţiei razelor X prin cristale au fost determinate structurile reţelelor cristaline şi valorile constantelor lor, precum şi cele ale razelor ionice.

În medicină razele X se utilizează atît în *roentgenodiagnosticarea* unor boli interne cît şi în *roentgenoterapie*, adică în terapia diferitelor boli cu ajutorul acestor raze. Roentgenodiagnosticarea se bazează pe absorbţia diferenţiată a acestor raze de diferitele părţi ale organismului examinat. În roentgenodiagnosticare intră *radioscopia* şi *radiografia*, în care imaginea radioscopică este înregistrată fotografic. Pe lîngă radiografii pulmonare şi ale oaselor se obţin şi radiografii speciale, cum sînt, de exemplu, *urografia* (radiografia rinichilor şi a căilor urinare), *colecistografia* (radiografia vezicii biliare (colecist) şi a căilor biliare) şi *angiografia* (radiografia vaselor sanguine). Roentgenoterapia (X-terapia, radioterapia) se bazează

pe utilizarea razelor X în tratamentul unor inflamații, tumori, dermite (boli de piele) etc. Cei care lucrează în secțiile medicale de roentgenodiagnostic și roentgenoterapie, pentru a-și apăra organismul împotriva efectelor dăunătoare ale razelor X, trebuie să respecte cu strictețe instrucțiunile privind protecția muncii (purtarea unor șorțuri prevăzute cu plăci de plumb, blindarea generatoarelor de raze X etc.).

Prin defectoscopie (lat. *defectus*, lipsă + gr. *skopia*, examinare), eventualele goluri și fisuri, existente în piesele metalice și în unele materiale, sînt depistate cu ajutorul razelor X, al razelor γ (defectoscopie cu raze gamma sau gammagrafie) sau al ultrasunetelor (defectoscopie cu ultrasunete). În cazul defectoscopiei cu raze X, obiectele presupuse defecte sînt iradiate cu ajutorul acestor raze care impresionează diferențiat un film fotografic, situat îndărătul obiectelor de examinat.

Depistarea golurilor și fisurilor este posibilă, deoarece razele X trec mai ușor prin acestea, impresionînd mai puternic filmul care datorită acestui fapt se înnegrește mai intens în locurile respective.

3.2. MODELUL ATOMIC AL LUI N. BOHR

Fizicianul danez Niels Bohr, bizuindu-se pe postulatele sale, deduse din teoria cuantelor, elaborată de Max Planck, a dezvoltat în 1913 modelul atomic al predecesorului său E. Rutherford, elaborînd un nou model al atomului care-i poartă numele.

În primul postulat N. Bohr susține că în atomul de hidrogen electronul gravitează în jurul nucleului, descriind numai acele orbite numite *permise* sau *staționare*, deoarece atît timp cît electronul le descrie, energia atomului rămîne staționară, adică atomul respectiv nu primește și nu emite energie.

În postulatul al doilea N. Bohr consideră că atomul primește sau emite energie numai la trecerea sa dintr-o stare staționară în alta, energia sa fiind cuantificată, adică variind discontinuu sub formă de cuante.

Cînd atomul de hidrogen se află în stare *neexcitată* (fundamentală), adică fără să primească sau să emită energie, electronul său gravitînd în jurul nucleului, descrie cea mai apropiată orbită posibilă. Starea staționară a atomului în stare neexcitată se notează cu E_1. Dacă însă atomul respectiv este excitat, adică primește energie, electronul său se distanțează de nucleu prin salt, descriind în jurul acestuia o orbită staționară, care are o rază și o energie mai mari decît cele ale orbitei inițiale. Starea excitată a atomului se notează cu E_2. După un interval de timp, aproximativ egal cu 10^{-8}s, electronul redescrie orbita inițială, iar energia primită de atom, $(E_2 - E_1)$, este emisă sub forma unei cuante $h\nu$ de energie radiantă, fiind dată de relația (56), din care se poate scoate valoarea frecvenței ν:

$$\nu = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h}. \qquad (60)$$

Numărul de undă ν', fiind dat de relația : $\nu' = 1/\lambda = \nu/c$, relația precedentă se mai poate scrie :

$$\nu' = \frac{E_2}{ch} - \frac{E_1}{ch} \tag{61}$$

Orbita staționară, descrisă de electron în jurul nucleului cu viteza v, este circulară, dacă forța centripetă, e^2/r^2, a electronului, este egală cu forța sa centrifugă, mv^2/r :

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}, \tag{62}$$

sau

$$\frac{e^2}{r} = mv^2,$$

sau

$$mv^2r = e^2. \tag{63}$$

Produsul mv se numește *cantitate de mișcare*, iar $2\pi\, mvr$, *moment al cantității de mișcare* în raport cu orbita staționară, descrisă de electron în jurul nucleului. Conform celui de-al treilea postulat al lui N. B o h r, numit de regulă *postulat adițional*, momentul amintit mai sus este *cuantificat*, adică variază numai discontinuu, fiind un multiplu al cuantei de acțiune :

$$2\pi\, mvr = nh \tag{64}$$

în care n este un număr întreg numit *număr cuantic principal*, avînd valorile : 1, 2, 3, ... n.

Relația (64) se mai poate scrie :

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}. \tag{65}$$

Pentru calcularea orbitelor staționare ale electronului relația (65) se ridică la pătrat :

$$m^2v^2r^2 = \frac{n^2h^2}{4\pi^2},$$

și se împarte la relația (63) :

$$\frac{m^2v^2r^2}{mv^2r} = \frac{n^2h^2}{4\pi^2e^2},$$

de unde

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2me^2}. \tag{66}$$

Numărul cuantic principal n avînd valorile 1, 2, 3, . . ., razele r_1, r_2, r_3, . . . ale orbitelor staționare descrise de electron în jurul nucleului au valorile :

$$r_1 = \frac{h^2}{4\pi^2me^2} = 0{,}053\ \text{nm};\ r_2 = \frac{4h^2}{4\pi^2me^2} = 4r_1 = 0{,}212\ \text{nm};$$

$$r_3 = \frac{9h^2}{4\pi^2 me^2} = 9\,r_1 = 0{,}477\ \text{nm}\,; \quad r_n = \frac{n^2h^2}{4\pi^2 me^2} = n^2 r_1 = n^2 . 0{,}053\ \text{nm},$$

de unde :

$$r_1 : r_2 : r_3 : \ldots : r_n = 1^2 : 2^2 : 3^2 : \ldots : n^2.$$

Cu cît razele orbitelor staţionare descrise de electron în jurul nucleului sînt mai mari, cu atît vitezele electronului de-a lungul lor sînt mai mici, astfel încît se poate scrie :

$$v_1 : v_2 : v_3 : \ldots : v_n = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \ldots : \frac{1}{n}.$$

Energia cinetică, E_c, a electronului, fiind :

$$E_c = \frac{mv^2}{2}, \tag{67}$$

se scoate valoarea produsului mv^2 din relaţia (63) şi se împarte la 2 :

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{e^2}{2r}. \tag{68}$$

Energia potenţială, E_p, a electronului, este $-\frac{e^2}{r}$. Această energie este precedată de semnul minus, deoarece atomul respectiv are energia maximă cînd este în stare ionizată, electronul său fiind la infinit ($r \to \infty$). De aceea toate celelalte valori mai mici ale energiei potenţiale, corespunzătoare diferitelor orbite staţionare, sînt negative.

Energia totală, E_t, a electronului, fiind egală cu suma celor două energii, cinetică şi potenţială, se poate scrie :

$$E_t = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}. \tag{69}$$

Înlocuindu-se valoarea razei, relaţia precedentă devine :

$$E_t = -\frac{e^2}{2\,\frac{n^2h^2}{4\pi^2 m e^2}} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2h^2}. \tag{70}$$

Înlocuindu-se în relaţia (61) E_2 şi E_1 prin valoarea energiei totale, se obţine :

$$\nu' = \frac{\left(-\frac{2\pi^2 m e^4}{n_2^2 h^2}\right) - \left(-\frac{2\pi^2 m e^4}{n_1^2 h^2}\right)}{ch} = \frac{\frac{2\,\pi^2 m e^4}{n_1^2 h^2} - \frac{2\,\pi^2 m e^4}{n_2^2 h^2}}{ch} = \frac{2\,\pi m e^4}{ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \tag{71}$$

în care $\frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}$ este constanta R sau constanta R y d b e r g.

Spectrele ionilor *hidrogenoizi* (cu un singur electron) sînt date de relaţia :

$$\nu' = \frac{2\,\pi^2 m Z^2 e^4}{ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{r_2^2}\right). \tag{72}$$

Această relație a fost verificată în cazul ionilor: He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, B^{4+}, C^{5+}, N^{6+}, O^{7+}, F^{8+}. Sarcina nucleară a acestor ioni este Ze^+ (în care $Z = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ și respectiv 9). De aceea în expresia constantei Rydberg în loc de $e^4 = e^2 . e^2$ se scrie $e^2Z^2e^2 = Z^2e^4$.

Datorită modelului atomic al lui N. Bohr, cercetările privind structura atomilor au luat un nou avînt, însă din păcate, acest model poate fi aplicat numai atomului de hidrogen, ionilor hidrogenoizi și, cu anumite dificultăți de calcule, atomilor metalelor alcaline.

Trebuie remarcat faptul că, în cazul acestui model, cuantificarea orbitelor staționare și lipsa de radiație a electronului care gravitează în jurul nucleului de-a lungul aceleiași orbite staționare, au fost introduse de N. Bohr în mod cu totul arbitrar. De aceea, cu privire la aspectele contradictorii ale acestui model atomic, fizicianul englez William H. Bragg spunea cu mult umor: „ar trebui ca luni, miercuri și vineri să se folosească legile fizicii clasice, iar marți, joi și sîmbătă legile fizicii cuantice".

3.3. MODELUL ATOMIC BOHR-SOMMERFELD

Fizicianul german Arnold Sommerfeld, pentru a explica structura fină a liniilor din seriile spectrale ale hidrogenului, a dezvoltat în 1915 modelul atomic al lui N. Bohr, susținînd că orbitele staționare, descrise de electron în jurul nucleului atomic, sînt nu numai circulare, ci și eliptice, analoage celor descrise de planete în jurul Soarelui.

În modelul atomic Bohr-Sommerfeld unei orbite staționare circulare cu numărul cuantic principal n îi corespund $(n-1)$ orbite staționare eliptice.

Pe o orbită staționară circulară, descrisă de electron în jurul nucleului care este situat în centrul cercului, variază numai poziția electronului,

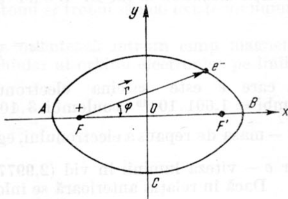


Fig. 19. Mișcarea electronului pe o orbită eliptică: OA sau a – semiaxa mare; OC sau b – semiaxa mică; $c = \sqrt{a^2 - b^2}$ – distanța focar-centrul elipsei; $\varepsilon = \frac{c}{a}$ – excentricitatea elipsei; A – afeliu; B – periheliu.

în timp ce pe o orbită eliptică, descrisă de electron în jurul nucleului aflat într-unul dintre cele două focare, variază atît poziția electronului, exprimată prin coordonata unghiulară φ cît și distanța electron-nucleu, egală cu raza vectoare (fig. 19).

Pentru caracterizarea mișcării electronului A. Sommerfeld a utilizat numerele cuantice: *principal*, n, *secundar* (azimutal sau orbital), l, *de spin*, s, și *magnetic*, m.

Numărul cuantic principal, n, utilizat în modelul atomic al lui N. Bohr, pentru indicarea orbitelor electronice, este folosit și în modelul Bohr-Sommerfeld, în care indică semiaxa mare a orbitei eliptice, avînd valori pozitive, întregi și mici: 1, 2, 3,... și reprezintă straturile (păturile) electronice K, L, M,...

Numărul cuantic secundar, $l = n-1$, care are valorile: 0, 1, 2, 3,... $n-1$, indică semiaxa mică a orbitei eliptice și reprezintă atît momentul unghiular al electronului pe orbită cît și *substraturile* (subdiviziunile straturilor electronice).

Numerele cuantice secundare $l = 0, 1, 2, 3,...$ substraturile și electronii respectivi se notează cu literele: $s, p, d, f,...$ (inițialele cuvintelor englezești: *sharp*, ascuțit, *principal*, *diffuse* și *fundamental*).

Fizicienii olandezi S. Goudsmit și G. E. Uhlenbeck au susținut în 1925 că electronul, pe lîngă mișcarea de revoluție în jurul nucleului, execută și o mișcare de rotație în jurul axei sale care a fost numită *mișcare de spin* (engl. *to spin*, a roti, a răsuci).

Proiecția momentului de spin avînd numai două valori: $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ și $-\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$, mișcarea de spin are loc numai în două sensuri. De aceea, prin număr cuantic de spin se înțelege valoarea $s = \pm \frac{1}{2}$, după cum electronul se rotește în jurul axei sale într-un sens sau în sens opus. Numărul cuantic de spin se mai numește *spin electronic*.

Orice electron se comportă ca un magnet elementar care se caracterizează printr-un *moment magnetic de spin* și printr-un *moment magnetic orbital*. Primul moment magnetic se datorește numărului cuantic de spin și ultimul numărului cuantic secundar.

Unitatea pentru măsurarea momentului magnetic al electronului se numește magneton al lui N. Bohr *și se reprezintă prin* μ_O sau μ_B:

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi mc}, \tag{73}$$

în care e este sarcina electronului, egală cu $1,601 . 10^{-19}$ coulombi $= 1,601 . 10^{-19}$ coulombi $. 3 . 10^9$ franklini $= 4,803 . 10^{-19}$ franklini; m — masa de repaus a electronului, egală cu $\frac{0,0005486 \text{ g}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 9,108 \cdot 10^{-31}$ kg iar c — viteza luminii în vid ($2,99776 . 10^{10}$ cm $. s^{-1}$).

Dacă în relația anterioară se înlocuiește raportul $h/2\pi$ cu $\hbar$ se obține:

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2\,mc}, \tag{74}$$

în care făcîndu-se înlocuirile necesare, rezultă:

$$\mu_0 = 9,273 \cdot 10^{-21} \text{ erg. gauss}^{-1} = 9,273 \cdot 10^{-21} \text{ erg. oersted}^{-1}.$$

Această relaţie a fost calculată de fizicianul român Ş t e f a n P r o c o p i u în 1912, înainte de a se fi elaborat modelul atomic al lui N. B o h r. Deşi Ş t. P r o c o p i u a calculat pentru prima oară valoarea magnetonului, alţi cercetători care au calculat aceeaşi valoare după elaborarea modelului atomic al lui N. B o h r, au dat magnetonului numele fizicianului danez. Pentru recunoaşterea priorităţii fizicianului român s-a propus denumirea de *magneton* P r o c o p i u - B o h r.

În afară de acest magneton mai există *magnetonul nuclear al protiului*, numit şi *magneton al protonului*, μ_n, precum şi *magnetonul* W e i s s, μ_w.

Prin magneton nuclear al protiului sau magneton al protonului se înţelege momentul magnetic al protonului, egal cu a 1 837-*a parte din valoarea magnetonului* P r o c o p i u - B o h r :

$$\mu_n = \frac{\mu_0}{1\,837} = \frac{9,273\cdot10^{-21}}{1\,837}\ \text{erg. oersted}^{-1} = 5,05.10^{-21}\ \text{erg. oersted.} \qquad (75)$$

Prin magneton W e i s s *se înţelege momentul magnetic al unui atom-gram sau al unui mol de substanţă* :

$$\mu_w = \mu_0.6,02.10^{23}\ \text{atom-gram}^{-1} = \mu_0.6,02.10^{23}\ \text{mol}^{-1} = 5\,582\text{erg.oersted}^{-1}. \qquad (76)$$

Spectrele optice ale atomilor sînt determinate în mod satisfăcător de cele trei numere cuantice, amintite anterior, numai cu condiţia ca asupra atomilor să nu se exercite acţiunea vreunui cîmp magnetic sau electric. Cînd însă asupra atomilor acţionează un cîmp magnetic sau electric, liniile spectrale ale atomilor sînt scindate.

Scindarea liniilor spectrale sub acţiunea unui cîmp magnetic se numeşte *efect* Z e e m a n, după numele fizicianului olandez P i e t e r Z e e m a n, care a obţinut-o pentru prima oară, în 1896, iar scindarea liniilor spectrale sub acţiunea unui cîmp electric se numeşte *efect* S t a r k, după numele fizicianului german J. S t a r k, care a efectuat-o pentru prima dată în 1913.

Ţinîndu-se seama de aceste efecte s-a tras concluzia că, pentru cunoaşterea tuturor nivelelor de energie din atomi ar trebui să mai existe un număr cuantic.

Atomii cu un singur electron se orientează într-un cîmp magnetic astfel încît proiecţia momentului unghiular al orbitei electronice pe liniile de forţă ale unui cîmp magnetic :

$$\vec{p_l} = \vec{l}\,\frac{h}{2\pi}, \qquad (77)$$

este un multiplu întreg de $\dfrac{h}{2\pi}$:

$$\vec{p_l}\cos\alpha = m\,\frac{h}{2\pi}, \qquad (78)$$

în care α este unghiul pe care cîmpul magnetic îl face cu vectorul l, iar factorul de proporţionalitate m este *numărul cuantic magnetic.* Acesta indică poziţia orbitei electronice într-un cîmp magnetic şi are atît valori negative cît şi valori pozitive, cuprinse între $-l$ şi l :

$$-l, \ldots -2, -1, 0, 1, 2, \ldots l$$

În figura 20 sînt reprezentate valorile numărului cuantic magnetic, cînd numărul cuantic secundar (azimutal), l, este egal cu 3.

În modelul atomic B o h r - S o m m e r f e l d viteza electronului variază. Astfel, pe prima orbită care este circulară, viteza este maximă şi constantă, raportul v/c fiind $0{,}73 \cdot 10^{-2}$ (fig. 21).

Pe celelalte orbite care sînt eliptice, viteza electronului este maximă la periheliu (B, B',...) şi minimă la afeliu (A, A',...). Datorită acestei

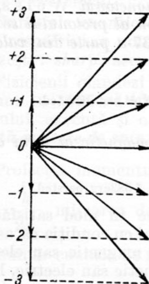


Fig. 20. Valorile numărului cuantic magnetic pentru numărul cuantic azimutal $l = 3$.

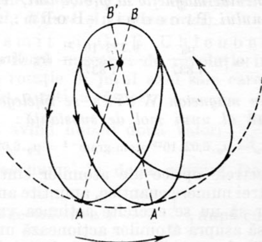


Fig. 21. Precesia periheliului (rozeta lui S o m m e r f e l d).

variaţii masa electronului variază şi ea, iar axa mare a elipsei se deplasează în sensul săgeţii de la A spre A'. Altfel spus se produce o *precesie* a periheliului care, la rîndul ei, face ca orbita electronului să nu fie eliptică, ci să aibă forma unei rozete, cunoscută sub numele de *rozeta* S o m m e r f e l d.

Modelul atomic B o h r - S o m m e r f e l d, deşi mai perfecţionat decît modelul atomic al lui N. B o h r, se aplică numai în cazul atomului de hidrogen şi al ionilor hidrogenoizi.

Electronii cu acelaşi număr cuantic principal n alcătuiesc laolaltă un strat electronic (pătură electronică). De exemplu, electronii cu numărul cuantic principal $n = 1$ formează stratul electronic K; electronii cu numărul cuantic principal $n = 2$ alcătuiesc stratul electronic L ş.a.m.d.

Straturile electronice sînt reprezentate prin aceleaşi majuscule K, L, M,... ca şi seriile spectrului de raze X, numărul straturilor electronice din fiecare atom în parte fiind egal cu cel al perioadei din sistemul periodic, căreia elementul respectiv îi aparţine. De exemplu, atomii de H şi He avînd cîte un singur strat electronic (stratul K), ambele elemente sînt incluse în perioada 1; atomii de Li-Ne au două straturi electronice (K şi L) şi, de aceea, elementele respective fac parte din perioada 2; atomii de K-Ar avînd trei straturi electronice (K, L şi M), elementele respective aparţin perioadei 3 ş.a.m.d.

Fiecare strat electronic este format din n substraturi. De exemplu, stratul electronic K cu numărul cuantic principal $n = 1$ are un singur substrat (substratul s); stratul electronic L cu numărul cuantic principal $n = 2$ are două substraturi (s şi p), stratul electronic M cu numărul cuantic principal $n = 3$ are trei substraturi (s, p şi d); stratul electronic N cu numărul cuantic $n = 4$ are patru substraturi (s, p, d şi f).

Numărul maxim de electroni dintr-un substrat electronic este egal cu $2(2l+1)$ în care l este numărul cuantic secundar (azimutal), cuprins între zero şi $n-1$. De exemplu, în substraturile notate cu $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ numărul maxim de electroni este egal cu 2, 6, 10, 14...

Numărul maxim de electroni dintr-un strat electronic este dat de regula lui S t o n e r:

$$2 \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = 2n^2. \tag{79}$$

De exemplu, numărul maxim de electroni din straturile electronice K, L, M, N, O, P, Q este egal cu 2, 8, 18, 32, 50, 72 şi respectiv 98. Dintre aceste straturi sînt ocupate complet cu electroni numai straturile K, L, M şi N, iar straturile O, P şi Q sînt ocupate numai în parte.

Dacă numărul electronilor dintr-un atom este cunoscut, se poate calcula numărul straturilor şi al orbitelor. În acest scop trebuie avut în vedere *principiul de excluziune*, descoperit de fizicianul american, de origine elveţiană, W o l f g a n g P a u l i, în 1925: *în orice atom doi electroni se deosebesc între ei cel puţin printr-unul din cele patru numere cuantice.* De exemplu, în stratul K coexistă cel mult 2 electroni cu acelaşi număr cuantic principal $n = 1$, cu acelaşi număr cuantic secundar $l = 0$ şi cu acelaşi număr cuantic magnetic $m = 0$, dar se deosebesc între ei prin numărul cuantic de spin $s = \pm 1/2$, avînd spin electronic opus ($\uparrow\downarrow$).

În tabela 6 sînt cuprinse datele cu privire la straturile electronice K, L, M şi N.

T a b e l a 6

Date referitoare la straturile electronice K, L, M şi N

Strat	Nr. cuantic principal n	Nr. cuantic secundar l	Substrat	Nr. cuantic magnetic m	Nr. orbitelor posibile	Nr. electronilor în substrat $2(2l+1)$	Nr. electronilor în strat $2n^2$
K	1	0	s	0	1	2	2
L	2	0	s	0	1	2	8
		1	p	−1; 0; +1	3	6	
M	3	0	s	0	1	2	18
		1	p	−1;0;+1	3	6	
		2	d	−2;−1; 0;+1;+2	5	10	
N	4	0	s	0	1	2	32
		1	p	−1; 0; +1	3	6	
		2	d	−2;−1; 0; +1;+2	5	10	
		3	f	−3;−2;−1; 0; +1; +2;+3	7	14	

3.4. NOŢIUNI SUMARE DESPRE MECANICA ONDULATORIE

Difracţia şi polarizarea luminii erau explicate cu ajutorul teoriei ondulatorii a lui C h r i s t i a n H u y g h e n s, în timp ce alte fenomene optice ca efectul fotoelectric, de exemplu, puteau fi explicate numai prin intermediul teoriei corpusculare a lui I s a a c N e w t o n.

Pe baza unor cercetări experimentale s-a dedus că undele luminoase au un caracter dualist, ondulator-corpuscular, manifestîndu-se în acelaşi timp atît sub formă de unde cît şi sub formă de particule. Aceeaşi comportare contradictorie, ondulator-corpusculară, manifestă şi celelalte unde electromagnetice, precum şi toate particulele aşa-zise *elementare* (electroni, protoni, mezoni, hiperoni etc.). Referindu-ne la acest caracter dualist, poate fi exemplificată comportarea ondulatorie a electronilor în *difracţia electronică*, descoperită de fizicienii C. D a v i s s o n şi L. H. G e r m e r în 1927, şi comportarea lor corpusculară în cursul descărcărilor electrice în tuburi cu gaze la presiune redusă.

Fizicianul francez L o u i s d e B r o g l i e, bazîndu-se pe teoria cuantelor, a creat în 1924 mecanica ondulatorie (cuantică). Această mecanică nouă a fost dezvoltată în anii 1924—1927 de W e r n e r H e i s e n b e r g, E r w i n S c h r ö d i n g e r, P a u l A d r i e n M a u r i c e D i r a c, M a x B o r n şi N i e l s B o h r. Mecanica ondulatorie stă la baza chimiei cuantice.

Datorită mecanicii ondulatorii au fost reconsiderate unele noţiuni din *fizica subatomică*. Astfel, în timp ce în cazul modelului atomic al lui N. B o h r, cuantificarea orbitelor electronice staţionare şi lipsa emisiei de energie radiantă a electronului care descrie în jurul nucleului aceeaşi orbită sînt admise în mod arbitrar, în interpretarea mecanicii ondulatorii, aceste aspecte se datoresc exclusiv comportării ondulatorii a electronului.

Electronul, de exemplu, se deplasează în jurul nucleului atomic, comportîndu-se atît ca particulă cît şi ca undă, lungimea sa de undă fiind dată de relaţia lui L o u i s d e B r o g l i e:

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \tag{80}$$

în care h este cuanta de acţiune, iar m şi v masa şi respectiv viteza electro- nului. Pe de altă parte lungimea orbitei electronice circulare, $2\pi r$, este direct proporţională cu lungimea de undă λ a electronului. Altfel spus lungimea orbitei electronice este un multiplu al lungimii de undă a electronului:

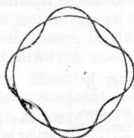


Fig. 22. Reprezentarea grafică a uneia dintre undele electronului de-a lungul unei orbite electronice.

$$2\pi r = n\lambda, \tag{81}$$

în care n este un număr întreg şi mic. În figura 22 este reprezentată una dintre undele electronului de-a lungul orbitei electronice.

Dacă în relaţia (81) lungimea de undă λ este înlocuită cu valoarea ei din relaţia (80), se poate scrie:

$$2\pi r = n\frac{h}{mv}, \tag{82}$$

sau

$$2\pi rmv = nh, \tag{83}$$

adică relaţia care se referă la faptul că momentul cantităţii de mişcare a electronului în raport cu orbita pe care o descrie în jurul nucleului, $2\pi rmv$, este un multiplu al cuantei de acţiune.

Se mai poate spune că în cazul cînd un atom de hidrogen se află în stare staţionară, electronul său se comportă atît ca particulă cît şi ca undă, descriind numai acele orbite de-a lungul cărora momentul cantităţii sale de mişcare este un multiplu de $h/2\pi$:

$$rmv = n\frac{h}{2\pi}. \tag{84}$$

3.4.1. ECUAŢIA DE UNDĂ A LUI E. SCHRÖDINGER

Ecuaţia de bază a mecanicii ondulatorii este ecuaţia de undă a lui E. Schrödinger.

Funcţia de undă ψ reprezintă *amplitudinea* undei electronului în orice punct al regiunii din jurul nucleului, iar suma derivatelor parţiale de ordinul 2 ale acestei funcţii se numeşte *operator* Laplace sau *laplaceian* şi este reprezentat în coordonate reactangulare x, y, z, prin expresia:

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}. \tag{85}$$

Unda pe care electronul o descrie de-a lungul orbitei electronice în jurul nucleului se reprezintă prin relaţia :

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi = 0, \tag{86}$$

în care λ este lungimea de undă a electronului. Dacă în această relaţie lungimea de undă este înlocuită cu valoarea ei din relaţia (80), se obţine :

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2\, m^2v^2}{h^2}\psi = 0. \tag{87}$$

Energia cinetică, E_c, a electronului, fiind $mv^2/2$, este egală cu diferenţa dintre energia totală E_t şi energia potenţială E_p :

$$\frac{mv^2}{2} = E_t - E_p. \tag{88}$$

Înlocuindu-se în relaţia (80) produsul mv^2 cu $2(E_t - E_p)$, aşa cum rezultă din relaţia (81), se obţine ecuaţia de undă a lui E. Schrödinger:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_t - E_p)\psi = 0. \tag{89}$$

Produsul $\psi^2 dV$, dintre pătratul amplitudinii ψ^2 şi elementul de volum dV reprezintă probabilitatea ca electronul să existe în elementul de volum considerat. În acest produs ψ^2 reprezintă, de fapt, *densitatea de*

probabilitate, adică probabilitatea ca electronul să existe în unitatea de volum ($dV = 1$).

Înlocuindu-se în relaţia (89) energia potenţială, E_p, a electronului:

$$E_p = -\frac{e^2}{r}, \tag{90}$$

ecuaţia de undă a lui E. Schrödinger poate fi scrisă şi sub forma:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E_t + \frac{e^2}{r}\right) = 0. \tag{91}$$

Trebuie subliniat faptul că imaginea atomului în lumina ecuaţiei de undă a lui E. Schrödinger este mai apropiată de realitate decît cea oferită de modelul atomic Bohr-Sommerfeld. Într-adevăr deplasarea electronului are loc nu numai de-a lungul orbitelor permise sau staţionare, ca în modelul atomic amintit, ci electronul se deplasează în toată regiunea *perinucleară*. Numărul cuantic principal determină numărul total de *suprafeţe nodale*, dintre care $(n-l)$ sînt sferice şi l nesferice. Dintre acestea din urmă $(l-m)$ reprezintă numărul *conicelor nodale* şi m numărul suprafeţelor plane.

Ţinîndu-se seama de valorile energiei totale E_t, determinate de cele ale numărului cuantic principal $n = 1, 2, 3, \ldots$, prin integrarea ecuaţiei de undă a lui E. Schrödinger rezultă: $1, 2^2, 3^2, \ldots n^2$ soluţii numite *orbitale* (orbitali).

Orbitalul, pe lîngă această semnificaţie matematică are şi o semnificaţie fizică, reprezentînd „norul electronic", în care se deplasează electronul cu o viteză medie.

În starea în care $n = 1$, atomul de hidrogen se află în starea fundamentală, în care este neexcitat, avînd un singur orbital sferic $1s$ cu raza de 0,053 nm (fig. 23).

În starea în care $n = 2$, atomul de hidrogen are 4 orbitali cu aceeaşi energie dar cu forme geometrice diferite (fig. 24): un orbital sferic $2s$ cu raza de 0,212 nm şi 3 orbitali $2p$ bilobaţi ($2p_x$, $2p_y$ şi $2p_z$). Lobii fiecărui orbital $2p$ sînt situaţi de o parte şi de alta a nucleului atomic şi separaţi unul de altul printr-un plan nodal, care trece prin centrul nucleului. Electronul se deplasează în fiecare orbital $2p$ cu o frecvenţă egală, iar în planul nodal densitatea electronului este nulă. Orbitalii $2p$ sînt orientaţi de-a lungul celor trei axe de coordonate dreptunghiulare, în lobii respectivi semnele funcţiei ψ fiind indicate prin plus sau minus.

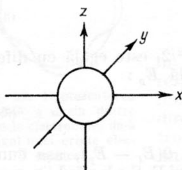


Fig. 23. Orbital 1s.

În starea în care $n = 3$, atomul de hidrogen are 9 orbitali cu aceeaşi energie dar cu forme geometrice diferite (fig. 25): un orbital sferic $3s$ cu raza de 0,477 nm, 3 orbitali $3p$ bilobaţi ($3p_x$, $3p_y$ şi $3p_z$) şi 5 orbitali $3d$ tetralobaţi ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$ şi $3d_{z^2}$). În figura 25 sînt reprezentaţi numai cei cinci orbitali $3d$ tetralobaţi. Cei patru lobi ai fiecărui orbital $3d$ sînt separaţi între ei prin cîte două plane nodale care se intretaie în

nucleul atomic, iar semnele funcției ψ în lobii respectivi sînt indicate prin plus sau minus. Deși orbitalii $3d$ coexistă în același sistem de axe de coordonate, pentru claritatea figurii precedente, fiecărui orbital $3d$ în parte i s-a rezervat un sistem de axe de coordonate dreptunghiulare.

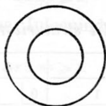
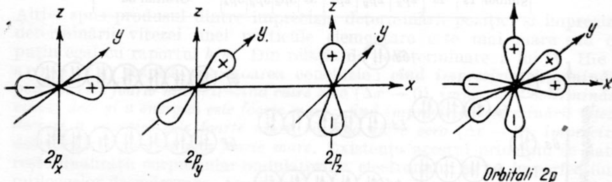


Fig. 24. Orbitalul $2s$ și 3 orbitali $2p$ bilobați ai atomului de H cînd $n = 2$.



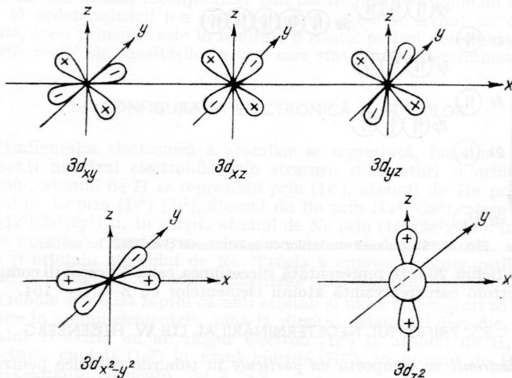


Fig. 25. Orbitali $3d$ ai atomului de H cînd $n = 3$.

În tabela 7 sînt menționate simbolurile orbitalilor din straturile K, L și N. În starea în care $n = 4$ atomul de hidrogen are 16 orbitali cu aceeași energie dar cu forme geometrice diferite, dintre care un orbital sferic $4s$

cu raza de 0,848 nm, 3 orbitali $4p$ bilobați ($4p_x$, $4p_y$ și $4p_z$), 5 orbitali $4d$ tetralobați ($4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$, $4d_{x^2-y^2}$ și $4d_{z^2}$) și 7 orbitali $4f$ cu o formă geometrică mai complicată decît a orbitalilor precedenți.

Tabela 7

Orbitalii straturilor K, L, M

n	1	2				3								
l	0	0	1			0	1			2				
m	0	0	−1	0	1	0	−1	0	1	−2	−1	0	1	2
Simbol	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	3s	$3p_x$	$3p_y$	$3p_z$	Orbitali 3d				

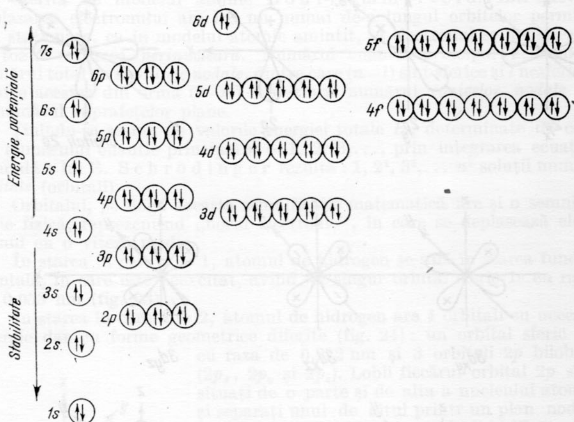


Fig. 26. Succesiunea straturilor cu substraturile și orbitalii lor atomici.

În figura 26 este reprezentată succesiunea celor 52 orbitali completați cu electroni care reprezintă atomii elementelor cu $Z = 1 - 104$.

3.5. PRINCIPIUL NEDETERMINĂRII AL LUI W. HEISENBERG

Electronii se comportă ca *particule* în tuburile catodice pentru descărcări electrice în gaze rarefiate și ca *unde* cînd se difractă la trecerea lor prin foițe metalice subțiri. În funcție de dualitatea corpuscular-ondulatorie a electronilor, Werner Heisenberg a enunțat în 1927 principiul care-i poartă numele: ***poziția și energia unei particule elementare nu pot fi determinate simultan cu orice precizie.*** De exemplu, dacă se

notează imprecizia determinării poziției x a unei particule elementare cu Δx și imprecizia determinării impulsului $p(=mv)$ al aceleiași particule cu Δp, se poate scrie relația :

$$\Delta x \, \Delta p \geqslant h, \tag{92}$$

în care h este cuanta de acțiune. Înlocuindu-se p prin mv relația de mai sus devine :

$$\Delta x \, \Delta mv \geqslant h, \tag{93}$$

sau

$$\Delta x \, \Delta v \geqslant \frac{h}{m}. \tag{94}$$

Altfel spus produsul dintre imprecizia determinării poziției și imprecizia determinării vitezei unei particule elementare este mai mare sau cel puțin egal cu raportul h/m. Din relația de nedeterminare a lui W. Heisenberg rezultă următoarea concluzie : ***cînd imprecizia determinării poziției este foarte mică, tinzînd către zero*** ($\Delta x \rightarrow 0$)***, imprecizia determinării vitezei deci și a energiei este foarte mare ; cînd imprecizia determinării vitezei deci și a energiei este foarte mică, tinzînd către zero*** ($\Delta v \rightarrow 0$)***, imprecizia determinării poziției este foarte mare.*** Existența acestui principiu se datorește dualității corpuscular-ondulatorii a electronului și nu imperfecțiunii mijloacelor de măsurare. Acest principiu oglindește concepția mecanicistă, după care particulele elementare ar fi doar copiile reduse la scară ale macroobiectelor din mediul înconjurător. Din păcate, alegerea numelui de principiu al nedeterminării n-a fost judicioasă, deoarece avînd un caracter ***statistic***, acest principiu este în realitate o relație perfect determinată între ***abaterile medii*** ale cantităților x și v care sînt perfect determinate.

3.6. CONFIGURAȚIA ELECTRONICĂ A ATOMILOR

Configurația electronică a atomilor se reprezintă, indicîndu-se prin exponenți numărul electronilor din straturi, substraturi și orbitali. De exemplu, atomul de H se reprezintă prin ($1s^1$), atomul de He prin ($1s^2$), atomul de Li prin ($1s^2$) ($2s^1$), atomul de Be prin ($1s^2$) ($2s^2$), atomul de B prin ($1s^2$)($2s^2$)$2p^1$) și, în sfîrșit, atomul de Ne prin ($1s^2$)($2s^2$)($2p^6$). În tabela 8 este cuprinsă repartizarea celor zece electroni din straturile, substraturile și orbitalii atomului de Ne. Tabela 9 cuprinde configurațiile electronice ale atomilor tuturor elementelor din sistemul periodic.

Trebuie subliniat faptul că unii orbitali și unele substraturi se mențin ca atare în atomii elementelor pînă la sfîrșitul sistemului periodic. Astfel, orbitalul $1s$ există cu un singur electron ($1s^1$) în atomul de H, iar cu 2 electroni cuplați ($1s^2$) în ionul hidrură (H^-), în atomul de He și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 2$.

Orbitalul $2s$ se află cu 1 electron ($2s^1$) în atomul de Li și cu 2 electroni cuplați ($2s^2$) în atomul de Be, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 4$.

Substratul $2p$ există cu 1 electron ($2p^1$) în atomul de B, cu 2 electroni cuplați ($2p^2$) în atomul divalent de C, cu 3 electroni ($2p^3$) în atomul

Tabela 8

Repartizarea celor 10 electroni în atomul de neon

Strat	Numere cuantice				Notarea electronilor	
	n	l	m	s		
K	1	0	0	$+\frac{1}{2}$ (↑↓)	$1s^2$	
	1	0	0	$-\frac{1}{2}$		
L	2	0	0	$+\frac{1}{2}$ (↑↓)	$2s^2$	
	2	0	0	$-\frac{1}{2}$		
	2	1	−1	$+\frac{1}{2}$ (↑↓)	$2p_x^2$	
	2	1	−1	$-\frac{1}{2}$	Orbital I	
	2	1	0	$+\frac{1}{2}$ (↑↓)	$2p_y^2$	substrat $2p^6$
	2	1	0	$-\frac{1}{2}$	Orbital II	
	2	1	1	$+\frac{1}{2}$ (↑↓)	$2p_z^2$	
	2	1	1	$-\frac{1}{2}$	Orbital III	

de N, cu 4 electroni cuplați ($2p^4$) în atomul de O, cu 5 electroni ($2p^5$) în atomul de F și cu 6 electroni cuplați ($2p^6$) în atomul de Ne, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 10$. Cei șase electroni cuplați ai substratului $2p$ sînt repartizați în cei trei orbitali ai acestuia : 2 electroni în $2p_x$, 2 electroni în $2p_y$ și 2 electroni în $2p_z$.

Atomii elementelor Na—Ar din perioada 3 au în straturile K și L structura electronică a atomului de Ne și, de aceea, această perioadă se mai numește a neonului.

Orbitalul $3s$ există cu 1 electron ($3s^1$) în atomul de Na și cu 2 electroni cuplați ($3s^2$) în atomul de Mg, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 12$.

Substratul $3p$ se află cu 1 electron ($3p^1$) în atomul de Al, cu 2 electroni cuplați ($3p^2$) în atomul de Si, cu 3 electroni ($3p^3$) în atomul de P, cu 4 electroni cuplați ($3p^4$) în atomul de S, cu 5 electroni ($3p^5$) în atomul

de Cl și cu 6 electroni cuplați ($3p^6$) în atomul de Ar, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 18$. Cei șase electroni ai substratului $3p$ sînt repartizați în cei trei orbitali ai acestuia : 2 electroni în $3p_x$, 2 electroni în $3p_y$ și 2 electroni în $3p_z$.

Orbitalul $4s$ există cu 1 electron ($4s^1$) în atomii de K, Cr și Cu și cu 2 electroni cuplați ($4s^2$) în atomii celorlalte elemente din perioadă, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 36$.

Substratul $3d$ există cu 1 electron ($3d^1$) în atomul de Sc, cu 2 electroni cuplați ($3d^2$) în atomul de Ti, cu 3 electroni ($3d^3$) în atomul de V, cu 5 electroni ($3d^5$) în atomii de Cr și Mn, cu 6 electroni cuplați ($3d^6$) în atomul de Fe, cu 7 electroni ($3d^7$) în atomul de Co, cu 8 electroni cuplați ($3d^8$) în atomul de Ni și cu 10 electroni cuplați ($3d^{10}$) în atomii de Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br și Kr, precum și în atomii elementelor cu $Z > 36$. Cei zece electroni cuplați din substratul $3d$ sînt repartizați cîte doi în fiecare dintre cei cinci orbitali ai acestuia : 2 electroni în $3d_{xy}$, 2 electroni în $3d_{xz}$, 2 electroni în $3d_{yz}$, 2 electroni în $3d_{x^2-y^2}$, și 2 electroni în $3d_{z^2}$.

Substratul $4p$ se află cu 1 electron ($4p^1$) în atomul de Ga, cu 2 electroni cuplați ($4p^2$) în atomul de Ge, cu 3 electroni ($4p^3$) în atomul de As, cu 4 electroni cuplați ($4p^4$) în atomul de Se, cu 5 electroni ($4p^5$) în atomul de Br și cu 6 electroni cuplați ($4p^6$) în atomul de Kr, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 36$.

Deoarece atomii elementelor din perioada 4 a sistemului periodic (K—Kr) includ în straturile electronice *K* și *L*, precum și în orbitalul $3s$ și substratul $3p$ ale stratului electronic *M* configurația electronică a atomului de Ar, această perioadă se mai numește a argonului.

Substratul $4d$ există cu 1 electron ($4d^1$) în atomul de Y, cu 2 electroni cuplați ($4d^2$) în atomul de Zr, cu 4 electroni cuplați ($4d^4$) în atomul de Nb, cu 5 electroni ($4d^5$) în atomul de Mo, cu 6 electroni cuplați ($4d^6$) în atomul de Tc, cu 7 electroni ($4d^7$) în atomul de Ru, cu 8 electroni cuplați ($4d^8$) în atomul de Rh și cu 10 electroni cuplați ($4d^{10}$) în atomii celorlalte elemente ale perioadei, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 54$.

Orbitalul $5s$ al stratului O se află cu 1 electron ($5s^1$) în atomii de Rb, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh și Ag, cu 2 electroni cuplați ($5s^2$) în atomii de Sr, Y, Zr, Cd, In, Sn, Sb, Te, I și Xe, precum și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 54$, exceptînd atomul de Pd care nu are nici un electron în acest orbital.

Substratul $5p$ al stratului O există cu 1 electron ($5p^1$) în atomul de In, cu 2 electroni cuplați ($5p^2$) în atomul de Sn, cu 3 electroni ($5p^3$) în atomul de Sb, cu 4 electroni cuplați ($5p^4$) în atomul de Te, cu 5 electroni ($5p^5$) în atomul de I și cu 6 electroni cuplați ($5p^6$) în atomul de Xe și în atomii celorlalte elemente cu $Z > 54$.

Deoarece atomii elementelor Rb—Xe din perioada 5 au în straturile electronice *K*, *L*, *M*, precum și în orbitalul $4s$ și în substratul $4p$ ale stratului electronic *N* configurația electronică a atomului de Kr, această perioadă se mai numește și a kriptonului.

Substratul $4f$ se află cu 2 electroni cuplați ($4f^2$) în atomul de Ce, cu 3 electroni ($4f^3$) în atomul de Pr, cu 4 electroni cuplați ($4f^4$) în atomul de Nd, cu 5 electroni ($4f^5$) în atomul de Pm, cu 6 electroni cuplați ($4f^6$) în atomul de Sm, cu 7 electroni ($4f^7$) în atomii de Eu și Gd, cu

9 electroni ($4f^9$) în atomul de Tb, cu 10 electroni cuplaţi ($4f^{10}$) în atomul de Dy, cu 11 electroni ($4f^{11}$) în atomul de Ho, cu 12 electroni cuplaţi ($4f^{12}$) în atomul de Er, cu 13 electroni ($4f^{13}$) în atomul de Tm şi cu 14 electroni cuplaţi ($4f^{14}$) în atomii de Yb şi Lu.

Substratul $5d$ există cu 1 electron ($5d^1$) în atomii de La, Gd şi Lu, cu 2 electroni cuplaţi ($5d^2$) în atomul de Hf, cu 3 electroni ($5d^3$) în atomul de Ta, cu 4 electroni cuplaţi ($5d^4$) în atomul de W, cu 5 electroni ($5d^5$) în atomul de Re, cu 6 electroni cuplaţi ($5d^6$) în atomul de Os, cu 7 electroni ($5d^7$) în atomul de Ir, cu 9 electroni ($5d^9$) în atomul de Pt şi cu 10 electroni cuplaţi ($5d^{10}$) în atomii celorlalte elemente din perioadă, precum şi în atomii celorlalte elemente cu $Z > 86$.

Substratul $6p$ se află cu 1 electron ($6p^1$) în atomul de Tl, cu 2 electroni cuplaţi ($6p^2$) în atomul de Pb, cu 3 electroni ($6p^3$) în atomul de Bi, cu 4 electroni cuplaţi ($6p^4$) în atomul de Po, cu 5 electroni ($6p^5$) în atomul de At şi cu 6 electroni cuplaţi ($6p^6$) în atomul de Rn, precum şi în atomii celorlalte elemente cu $Z > 86$.

Atomii elementelor Cs—Rn din perioada 6 au în straturile electronice K, L, M şi N, precum şi orbitalul $5s$ şi în substratul $5p$ ale stratului electronic O structura electronică a atomului de Xe şi, de aceea, această perioadă se mai numeşte a xenonului.

Substratul $5f$ există cu 2 electroni cuplaţi ($5f^2$) în atomul de Pa, cu 3 electroni ($5f^3$) în atomul de U, cu 4 electroni cuplaţi ($5f^4$) în atomul de Np, cu 6 electroni cuplaţi ($5f^6$) în atomul de Pu, cu 7 electroni ($5f^7$) în atomii de Am şi Cm, cu 9 electroni ($5f^9$) în atomul de Bk, cu 10 electroni cuplaţi ($5f^{10}$) în atomul de Cf, cu 11 electroni ($5f^{11}$) în atomul de Es, cu 12 electroni cuplaţi ($5f^{12}$) în atomul de Fm, cu 13 electroni ($5f^{13}$) în atomul Md şi cu 14 electroni cuplaţi ($5f^{14}$) în atomii de No, Lr, Ku, Hn, precum şi în atomul elementului cu $Z = 106$.

Substratul $6d$ se află cu 1 electron ($6d^1$) în atomii de La, Gd, Lu, Ac, Pa, U, Np, Cm şi Lr, cu 2 electroni cuplaţi ($6d^2$) în atomii de Th şi Ku, cu 3 electroni ($6d^3$) în atomul de Hn şi cu 4 electroni cuplaţi ($6d^4$) în atomul elementului cu $Z = 106$.

Orbitalul $7s$ există cu 1 electron ($7s^1$) în atomul de Fr şi cu 2 electroni cuplaţi ($7s^2$) în toţi atomii elementelor de la Ra la elementul cu $Z = 106$.

Atomii elementelor Fr — transuraniul cu $Z = 106$ conţin în straturile electronice K, L, M, N şi O, precum şi în orbitalul $6s$ şi substratul $6p$ ale stratului electronic P structura electronică a atomului de Rn şi, de aceea, această perioadă se mai numeşte a radonului.

Completarea orbitalilor cu electroni este *progresivă* şi are loc în atomii cu mai mulţi electroni, în primul rînd în orbitalii cu energia cea mai mică.

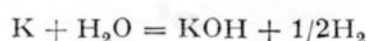
Completarea orbitalilor cu electroni în atomii elementelor din perioadele mari se produce atît în straturile electronice exterioare cît şi în cele interioare.

Completarea cu electroni a orbitalilor are loc conform principiului de excluziune al lui W. Pauli şi regulii lui F. Hund.

Deoarece funcţia de undă ψ poate fi definită de valorile celor trei numere cuantice n, l şi m, principiul de excluziune se poate enunţa şi astfel: *în orice orbital coexistă cel mult doi electroni de spin opus* (↑↓).

Regula lui F. Hund se enunţă astfel: *completarea orbitalilor cu electroni are loc astfel încît numărul electronilor necuplaţi să fie cît mai mare.* De exemplu, în atomul de azot, $(1s^2)$ $(2s^2)$ $(2p^3)$, dintre cei cinci electroni de valenţă ai săi doi sînt cuplaţi în orbitalul $2s$, iar trei sînt necuplaţi, fiind situaţi în cei trei orbitali ai substratului $2p$, adică în $2p_x$, $2p_y$ şi $2p_z$.

Proprietăţile chimice ale elementelor se datoresc electronilor de valenţă din atomii lor. De exemplu, atomul de K, a cărui configuraţie electronică este: $(1s^2)$ $(2s^2)$ $(2p^6)$ $(3s^2)$ $(3p^6)$ $(4s^1)$ are 1 electron de valenţă în orbitalul $4s$ al stratului electronic N şi, de aceea, este monovalent. Prin cedarea acestui electron atomul de K se transformă în ionul monovalent K^+, a cărui configuraţie electronică este: $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)(3p^6)^+$ care, avînd în stratul M octetul atomului de Ar, este mai stabil decît atomul din care provine. Ca dovadă, în timp ce atomul de K descompune apa cu degajare de H:



$$K + H_2O = KOH + 1/2H_2$$

ionul K^+ doar se hidratează în prezenţa apei: $K^+.4\,H_2O$.

Atomul de Mg, a cărui configuraţie electronică este: $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)$ are 2 electroni de valenţă în orbitalul $3s$ al stratului electronic M şi, de aceea, este divalent. Cedînd electronii de valenţă, atomul de Mg se transformă în ionul divalent Mg^{2+}, a cărui configuraţie electronică este: $(1s^2)(2s^2)(2p^6)^{2+}$ care, avînd în stratul electronic L octetul atomului de Ne, este mai stabil decît atomul din care rezultă.

Atomul de Al, a cărui configuraţie electronică este: $(1s^2)(2s^2)(2p^6)$ $(3s^2)(3p^1)$, are 3 electroni de valenţă în stratul exterior M, dintre care 2 sînt cuplaţi în orbitalul $3s$ şi 1 electron necuplat într-unul dintre orbitalii substratului $3p$, din care cauză este trivalent. Prin cedarea electronilor de valenţă acest atom se transformă în ionul trivalent Al^{3+}, a cărui configuraţie electronică este: $(1s^2)$ $(2s^2)$ $(2p^6)^{3+}$ care, avînd în stratul L octetul atomului de Ne, este mai stabil decît atomul cu acelaşi nume.

Atomul de C, în stare fundamentală, are configuraţia electronică: $(1s^2)(2s^2)(2p^2)$. Dintre cei patru electroni de valenţă ai acestui atom 2 sînt cuplaţi în orbitalul $2s$, iar 2 sînt necuplaţi, fiind situaţi în doi dintre cei trei orbitali ai substratului $2p$, astfel încît acest atom este divalent. De exemplu, în CO atomul de carbon este divalent ca în starea sa fundamentală. Acest oxid se oxidează fie la dioxid CO_2, fie la diclorură de carbonil $COCl_2$ (fosgen), fie la sulfură de carbonil COS. Reactivitatea chimică accentuată a oxidului de carbon se datoreşte faptului că în substratul $2p$ al atomului de C există un orbital necompletat.

În atomul de carbon în stare excitată un electron din orbitalul $2s$ trece într-un orbital $2p$, astfel încît în stratul electronic L există 4 electroni necuplaţi (fig. 27). În această stare atomul de C are în stratul L numai trei electroni situaţi în orbitalii $2p_x$, $2p_y$ şi $2p_z$ ai substratului $2p$ care sînt echivalenţi între ei şi sînt orientaţi de-a lungul celor trei axe de coordonate dreptunghiulare, iar cel de-al patrulea electron de valenţă se află în orbitalul $2s$. Acest orbital se deosebeşte de orbitalii substratului $2p$ prin formă, orientare şi energie. Datorită acestui fapt neechivalenţa

celor patru orbitali care participă la formarea celor patru valenţe ale atomului de C era în contradicţie cu echivalenţa acestor legături chimice.

Pentru lichidarea acestei contradicţii chimistul american L i n u s P a u l i n g a elaborat în 1931, în colaborare cu J. C. S l a t e r, *teoria hibridizării*. Denumirea acestei teorii provine de la faptul că formarea legăturilor chimice se datorește orbitalilor *hibridizaţi* (micşti) (*s p*, *s p d* etc.) şi nu orbitalilor puri (*s*, *p*, *d* etc.). Legăturile chimice formate de

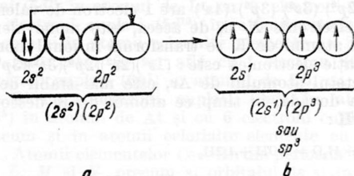
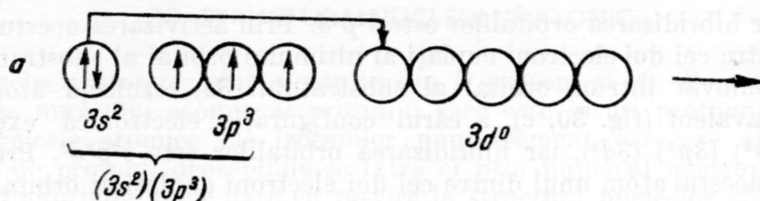


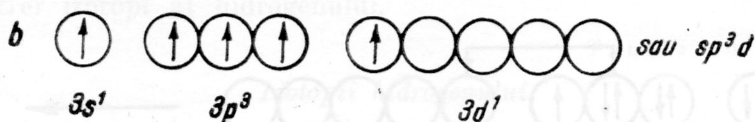
Fig. 27. Reprezentarea schematică a orbitalilor atomului de C: *a* – atomul de C divalent; *b* – atomul de C tetravalent.

orbitali atomici hibridizaţi sînt mai puternice decît cele rezultate din orbitali atomici puri, deoarece probabilitatea de repartizare a densităţii electronice între nucleele atomice legate prin orbitali atomici hibridizaţi este mult mai mare decît în cazul orbitalilor nehibridizaţi.

Trecerea unor electroni de valenţă dintr-un orbital într-altul, datorită interacţiunii atomilor sau a moleculelor cu diferiţi reactanţi, are loc nu numai în atomul de C, asupra căruia vom mai reveni, ci şi în atomii altor elemente ca, de exemplu, în atomul de P trivalent, a cărui configuraţie electronică exterioară este: $(3s^2)$ $(3p^3)$. Prin activizarea acestui atom unul dintre cei doi electroni cuplaţi din orbitalul $3s$ trece într-unul dintre orbitalii substratului $3d$ (fig. 28, *a*). Astfel, atomul de P trivalent trece într-un atom de P pentavalent (fig. 28, *b*) a cărui configuraţie electronică exterioară este: $(3s^1)(3p^3)(3d^1)$. Această trecere are loc în cursul hibridizării de tipul $s\,p^3d$, iar cei cinci orbitali ocupaţi fiecare în parte de cîte un electron necuplat se numesc orbitali *hibridizaţi*. Atomul de P pentavalent se află în centrul unei *bipiramide trigonale*, cei cinci orbitali hibridizaţi fiind orientaţi spre vîrfurile acesteia (fig. 28, *c*).

Configuraţia electronică exterioară a atomului de S divalent (fig. 29,*a*) este: $(3s^2)$ $(3p^4)$. Prin activizarea acestui atom unul dintre cei doi electroni cuplaţi ai unui orbital din substratul $3p$ este promovat într-un orbital al substratului $3d$, rezultînd atomul de sulf tetravalent (fig. 29, *b*), a cărui configuraţie electronică exterioară este: $(3s^2)(3p^3)(3d^1)$, iar hibridizarea este s^2p^3d. Prin activizarea atomului de S tetravalent unul dintre cei doi electroni cuplaţi ai orbitalului $3s$ este promovat în alt orbital al substratului $3d$, formîndu-se atomul de sulf hexavalent (fig. 29, *c*), a cărui configuraţie electronică periferică este: $(3s^1)$ $(3p^3)(3d^2)$, iar hibridizarea este $s\,p^3d^2$. Cei şase orbitali hibridizaţi se orientează spre vîrfurile unui octaedru (fig. 29, *d*).





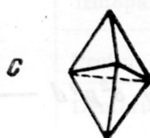
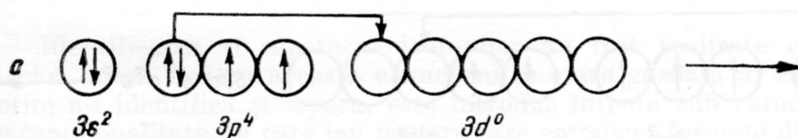
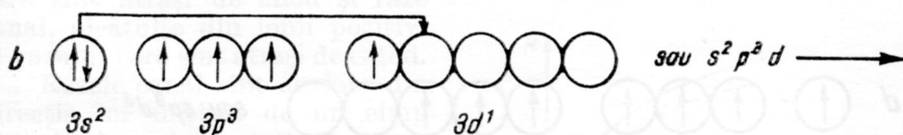
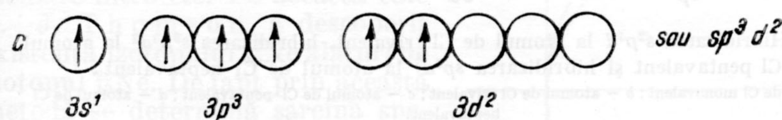


Fig. 28 Hibridizarea sp^3d la atomul de P pentavalent:

a — atomul de P trivalent; *b* — atomul de P pentavalent; *c* — orientarea celor cinci orbitali hibridizaţi ai atomului de P pentavalent spre vîrfurile unei bipiramide trigonale (triunghiulare).







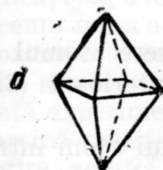


Fig. 29. Hibridizarea s^2p^2d la atomul de S tetravalent şi hibridizarea sp^3d^2 la atomul de S hexavalent:

a — atomul de S divalent; *b* — atomul de S tetravalent; *c* — atomul de S hexavalent; *d* — orientarea celor şase orbitali hibridizaţi spre vîrfurile unui octaedru.

Configuraţia electronică exterioară a atomului de Cl monovalent (fig. 30, *a*) este: $(3s^2)(3p^5)$. Prin activizarea acestui atom unul dintre cei doi electroni cuplaţi ai penultimului orbital din substratul $3p$ este promovat într-un orbital al substratului $3d$, formîndu-se atomul de Cl trivalent (fig. 30, *b*), a cărui configuraţie electronică exterioară este: $(3s^2)(3p^4)$

($3d^1$), iar hibridizarea orbitalilor este s^2p^4d. Prin activizarea acestui atom unul dintre cei doi electroni cuplaţi ai ultimului orbital al substratului $3p$ este promovat într-un orbital al substratului $3d$, rezultînd atomul de Cl pentavalent (fig. 30, *c*), a cărui configuraţie electronică exterioară este: ($3s^2$) ($3p^3$) ($3d^2$), iar hibridizarea orbitalilor este $s^2p^3d^2$. Prin activizarea acestui atom unul dintre cei doi electroni cuplaţi ai orbitalului $3s$

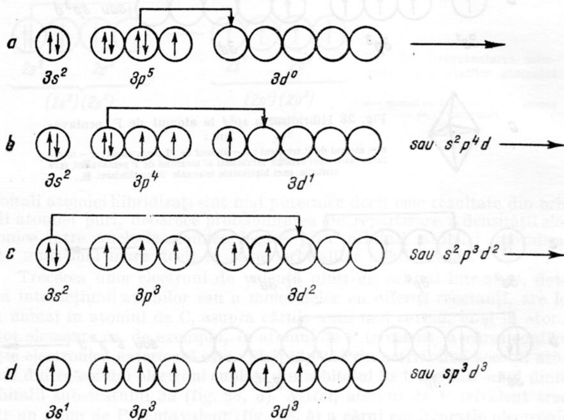


Fig. 30. Hibridizarea s^2p^4d la atomul de Cl trivalent, hibridizarea $s^2p^3d^2$ la atomul de Cl pentavalent şi hibridizarea sp^3d^3 la atomul de Cl heptavalent:

a – atomul de Cl monovalent; *b* – atomul de Cl trivalent; *c* – atomul de Cl pentavalent; *d* – atomul de Cl heptavalent.

este promovat în alt orbital al substratului $3d$, luînd naştere atomul de Cl heptavalent (fig. 30, *d*), cu configuraţia electronică exterioară ($3s^1$) ($3p^3$) ($3d^3$), hibridizarea orbitalilor fiind sp^3d^3.

Prin urmare, se poate trage concluzia că trecerea unui atom într-o stare de valenţă superioară se datoreşte activizării atomului respectiv care produce hibridizarea orbitalilor săi. Cu cît activizarea este mai mare, cu atît numărul orbitalilor hibridizaţi este mai mare, deci şi starea de valenţă mai ridicată.

Trebuie subliniat şi faptul că în reactivitatea chimică a elementelor are implicaţii şi caracterul lor electrochimic, adică electropozitivitatea şi electronegativitatea.

Nucleele atomice sînt alcătuite din Z protoni şi $A-Z$ neutroni, cu excepţia nucleului atomic al protiului care este însuşi protonul.

Nucleele atomice ale izotopilor unui element oarecare au acelaşi număr de protoni, deosebindu-se între ei prin numărul neutronilor. Tabela 10 cuprinde unele date cu privire la structura nucleelor atomice ale celor trei izotopi ai hidrogenului.

Tabela 10

Izotopii hidrogenului

Denumirea izotopului	Simbolul izotopului	Denumirea nucleului	Componenţa nucleului	Simbolul nucleului
Protiu	$^1_1$H	Proton	p	p
Deuteriu	$^2_1$H sau $^2_1$D	Deuteron (deuton)	$p+n$	d
Tritiu	$^3_1$H sau $^3_1$T	Triton	$p+2n$	t

Identificarea şi separarea izotopilor au fost realizate cu ajutorul razelor *canal*. Pentru aceasta elementul în stare gazoasă ai cărui izotopi dorim a-i identifica şi separa, este introdus într-un tub catodic în stare de funcţionalitate, în care iau naştere raze catodice, formate din electroni care sînt atraşi de anod şi raze canal, alcătuite din ionii pozitivi ai gazului care sînt atraşi de catod.

Razele canal sînt deviate din direcţia lor iniţială de un cîmp electric şi unul magnetic, perpendiculare între ele. Pe această cale J. J. Thomson a descoperit existenţa izotopului $^{22}_{10}$Ne alături de izotopul $^{20}_{10}$Ne. De fapt prin această metodă se determină sarcina specifică, e/m, a ionului pozitiv şi nicidecum masa acestuia. Masa ionului pozitiv este calculată, la rîndul ei, din sarcina sa specifică, determinată experimental. Ionii cu aceeaşi sarcină specifică, dar cu viteze diferite, se află pe arce de parabolă într-un cîmp magnetic, perpendicular pe unul electric. Prin inversarea sensului cîmpurilor rezultă arce de parabolă simetrice (fig. 31).

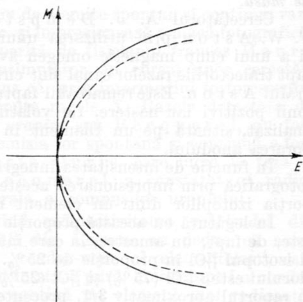


Fig. 31. Devierea razelor canal sub acţiunea unui cîmp magnetic M, perpendicular pe un cîmp electric E.

Izotopii unui element au aceeaşi sarcină electrică şi mase atomice diferite, iar ionii pozitivi, proveniţi din ei, sînt deviaţi mai mult sau mai puţin din drum, după cum masa acestora este mai mică sau mai mare.

Fizicianul englez F r a n c i s W i l l i a m A s t o n a construit primul *spectrograf de masă* în 1919 şi a descoperit 213 izotopi ai elementelor mixte stabile (Premiul N o b e l, 1922). F. W. A s t o n a perfecţionat procedeul lui J. J. T h o m s o n, dirijînd razele canal formate din ionii pozitivi ai gazului de analizat prin diafragmele D_1 şi D_2 (fig. 32), sub forma unui fascicul de raze paralele într-un cîmp electric E. Aceste raze sînt deviate sub acţiunea cîmpului cu atît mai mult, cu cît masa ionilor pozitivi este mai mică. Asupra traiectoriilor acestor raze acţionează apoi un cîmp magnetic (M), perpendicular pe cel electric (E). Şi de data aceasta

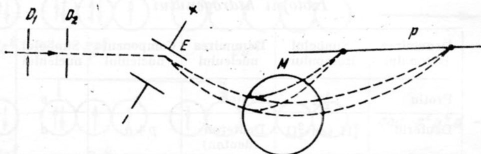


Fig. 32. Reprezentarea schematică a spectrografului de masă A s t o n.

ionii uşori sînt deviaţi din drum mai puternic decît ionii grei însă în sens opus faţă de prima deviere. Datorită acestui fapt ionii cu aceeaşi masă sînt concentraţi în acelaşi punct al unei plăci fotografice (P) care a fost etalonată mai întîi cu ajutorul unui izotop a cărui masă este cunoscută.

Spectrul alcătuit din liniile unui element mixt se numeşte *spectru de masă*.

Cercetătorul A. J. D e m p s t e r a perfecţionat procedeul lui F. W. A s t o n prin utilizarea unui cîmp electric avînd rol de lentilă şi a unui cîmp magnetic omogen avînd rol de prismă. Datorită acestui fapt traiectoriile razelor canal sînt circulare şi nu parabolice ca în spectrograful A s t o n. Este remarcabil faptul că în spectrograful D e m p s t e r ionii pozitivi iau naştere, fie volatilizîndu-se o sare a elementului de analizat, situată pe un filament în stare incandescentă, fie prin evaporarea anodului.

În funcţie de intensitatea înnegririi diferitelor pete, formate pe placa fotografică prin impresionarea acesteia, se deduce *abundenţa*, adică proporţia izotopilor dintr-un element mixt.

În legătură cu această proporţie se poate da exemplul clorului care, este, de fapt, un amestec, în care intră izotopul $^{35}_{17}Cl$ în proporţie de 75% şi izotopul $^{37}_{17}Cl$ în proporţie de 25%. Prin urmare, *compoziţia izotopică* a clorului este: $^{35}_{17}Cl$ (75%) şi $^{37}_{17}Cl$ (25%). Altfel spus izotopii respectivi sînt în raportul aproximativ 3/1, procentele izotopilor care intră în clor fiind reprezentate de cifrele din paranteze. Masa atomică a clorului este în acest caz:

$$A_{Cl} = \frac{35 \cdot \frac{75}{100} + 37 \cdot \frac{25}{100}}{\frac{75}{100} + \frac{25}{100}} = 35{,}50.$$

Deoarece elementele chimice sînt în marea lor majoritate amestecuri de izotopi, *prin masă atomică a unui element chimic se înţelege media ponderală a maselor atomice ale izotopilor componenţi.*

Media ponderală a maselor atomice ale izotopilor unui element chimic mixt este :

$$M_{pond.} = \frac{m_1p_1 + m_2p_2 + \ldots + m_np_n}{p_1 + p_2 + \ldots + p_n}, \quad (95)$$

în care la numărător se află suma produselor dintre masele atomice (m_1, m_2, m_3, ..., m_n) şi procentele corespunzătoare (p_1, p_2, p_3, ..., p_n), iar la numitor este suma procentelor.

Inversiunea în succesiunea unor elemente (Ar—K, Co—Ni, Te—I etc.) în cadrul sistemului periodic poate fi explicată cu ajutorul izotopilor. De exemplu, Ar cu masa atomică $A_{Ar} = 39,948$ trebuie situat, contrar legii periodicităţii, înaintea potasiului cu masa atomică $A_K = 39,102$, deoarece ambele elemente sînt mixte, avînd compoziţia izotopică :

$^{40}_{18}Ar$ (99,6 %) ; $^{39}_{18}Ar$ (0,06 %) ; $^{38}_{18}Ar$ (0,34 %)

$^{39}_{19}K$ (99,26 %) ; $^{40}_{19}K$ (0,01 %) ; $^{41}_{19}K$ (6,73 %)

Trebuie subliniat faptul că, în exemplul dat, ne referim la legea periodicităţii în forma sa iniţială, astfel cum a fost enunţată de D. I. Mendeleev.

3.7.1. RADIOACTIVITATE

Proprietatea unor săruri de uraniu de a emite spontan şi continuu raze care trec prin hîrtie, foiţe metalice etc. şi impresionează o placă fotografică, situată în drumul lor, a fost descoperită de fizicianul francez Henry Becquerel în mod cu totul întîmplător, în cursul unor cercetări efectuate în 1896, acesta fiind convins că, prin intermediul fosforescenţei unor săruri de uraniu, pot fi obţinute razele X. Razele detectate de Becquerel, numite iniţial raze *uranice* sau Becquerel, au fost denumite mai tîrziu *radioactive*, iar emisia lor spontană şi continuă a fost numită *radioactivitate naturală*. Maria Curie care lucra la teza ei de doctorat sub conducerea lui Becquerel, a constatat că radioactivitatea este o proprietate generală a compuşilor uraniului.

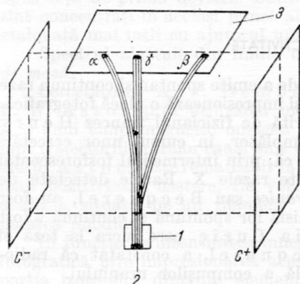
Soţii M. şi P. Curie, măsurînd radioactivitatea *pehblendei* din localitatea Joachimov (Joachimstahl) din Boemia, au dedus că acest minereu foarte complex, numit şi „rendez-vous al elementelor", este mai radioactiv decît oxidul de uraniu în stare pură. Acest fapt i-a condus la ipoteza că pehblenda trebuie că conţină un element mai radioactiv decît uraniul însuşi. Printr-o muncă îndîrjită care poate fi dată ca exemplu în activitatea ştiinţifică, soţii Curie au izolat în 1898 din minereul amintit o fracţiune de Bi_2S_3 de aproape 400 ori mai radioactivă decît uraniul. Întrucît Bi_2S_3 pură era radioactivă, s-a tras concluzia că trisulfura de dibismut, izolată din pehblendă, conţinea un element analog bismutului dar înzestrat cu proprietăţi puternic radioactive. Acestui element M. Curie i-a dat numele de poloniu în onoarea patriei sale Polonia.

Tot în 1898 soţii C u r i e au izolat din pehblendă o fracţiune radioactivă de $BaCl_2$, în care exista un element mai radioactiv decît Po, căruia i-au dat numele de radiu (lat. *radius*, rază). Elementul Po face parte din grupa VI*a* a sistemului periodic, fiind omologul superior al telurului, iar elementul Ra se află în grupa II*a*, fiind omologul superior al bariului. Po este de aproximativ o mie de ori mai radioactiv decît U, iar Ra este de aproape un milion de ori mai radioactiv.

A. D e b i e r n e a descoperit în 1899 în pehblendă existenţa elementului radioactiv actiniu (gr. *aktis*, *aktinos*, rază). Elementul Ac se află în grupa III*b*, fiind omologul superior al lantanului.

B. B o l t w o o d a descoperit elementul radioactiv numit ioniu, $^{230}_{90}Th$, O t t o H a h n a descoperit elementele radioactive *mezotoriul* I, $^{228}_{88}Ra$, *mezotoriul* II, $^{228}_{89}Ac$ şi *radiotoriul*, $^{228}_{90}Th$, iar O t t o H a h n şi L i s e M e i t n e r au descoperit *protactiniul*, $^{231}_{91}Pa$.

Razele radioactive ionizează gazele şi aerul şi, de aceea, descarcă un electroscop, degajă energie calorică, trec prin corpuri opace pentru razele luminoase, atacă pielea, dînd naştere unor boli de piele numite *dermite* care sînt greu vindecabile; razele radioactive au proprietăţi *bactericide* şi determină anumite reacţii chimice (impresionarea plăcilor şi filmelor fotografice, transformarea dioxigenului în trioxigen (ozon), mărirea reactivităţii chimice a dihidrogenului faţă de diclor etc.).



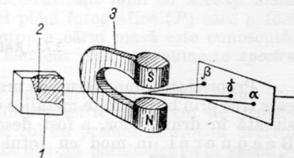


Fig. 34. Devierea razelor α şi β într-un cîmp magnetic:
1 – bloc de Pb cu fantă; *2* – $RaCl_2$; *3* – magnet; *4* – placă fotografică.

Fig. 33. Devierea razelor α şi β într-un cîmp electric:
1 – bloc de Pb cu fantă; *2* – $RaCl_2$; *3* – placă fotografică; *C* şi *C'* – plăci ale condensatorului.

Razele radioactive sînt de trei feluri: α, β şi γ. Razele α şi β au fost relevate în 1899 de E. R u t h e r f o r d şi razele γ de P. V i l l a r d.

În figura 33 este reprezentată schematic devierea razelor α şi β la trecerea razelor radioactive printre plăcile C^- şi C^+ ale unui condensator electric, în timp ce razele γ nu sînt deviate. În figura 34 este reprezentată devierea razelor α şi β la trecerea razelor radioactive printr-un cîmp magnetic.

Particulele α sînt nuclee de He, avînd aceeaşi masă (4,0026) şi două sarcini electrice pozitive ($2 \cdot 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ franklini). Razele α se deosebesc între ele de la un element radioactiv la altul prin viteza şi deci prin energia

lor. Razele α au viteze cuprinse între 15 000 km/s și 20 000 km/s. Particulele α au un *parcurs*[1] mic (2,5 –8,5 cm în aer și 0,1 mm în foițe de Al).

Dintre toate razele radioactive razele α au cea mai mare putere ionizantă. Săruri ca, de exemplu, sulfura de zinc, ZnS, sau tetracianoplatinatul de bariu, $Ba[Pt(CN)_4]$. $4\,H_2O$, prin iradiere cu raze α, devin luminescente.

Razele α au o energie ($9{,}5 \cdot 10^7$ kcal/mol), de aproape un milion de ori mai mare decît cea a reacțiilor chimice (10 –100 kcal/mol).

E. Rutherford, iradiind în 1911 foițe de Au cu raze α, a relevat cu ajutorul unui ecran de ZnS existența nucleului atomic, elaborînd cu acest prilej modelul planetar al atomului.

Razele β sînt formate, ca și razele catodice, din electroni în deplasare. Masa particulelor β este mult mai mică decît cea a particulelor α și au o viteză mult mai mare care ajunge pînă la 0,99 din viteza luminii în vid. În raport cu razele α, razele β sînt mai mult deviate de un cîmp electric sau de unul magnetic, dar au o putere ionizantă de aproape o sută de ori mai mică. Parcursul razelor β este de aproape 13 m în aer în condiții normale de presiune și temperatură.

Razele γ sînt vibrații electromagnetice, analoage razelor luminoase și razelor X dar cu lungimi de undă mult inferioare ($\lambda\gamma = 10^{-8}$–10^{-11} cm). Razele γ se propagă în linie dreaptă cu viteza luminii în vid și ionizează gazele prin care trec. În funcție de lungimea lor de undă razele γ sînt de două feluri : raze γ *dure* și raze γ *moi*. Primele, avînd lungimi de undă mai mici decît ultimele, au frecvențe mai mari deci și energii mai mari și de aceea sînt mai penetrante. Razele γ au un parcurs de aproape 115 m în aer în condiții normale de presiune și temperatură și de 20–30 cm în plăci de Pb.

Dezintegrarea radioactivă este o reacție *monomoleculară* de tipul $A \rightarrow B + C$. Prin *viteză a dezintegrării radioactive se înțelege descreșterea*, dn, *a numărului n al atomilor radioactivi în momentul* dt :

$$v = -\frac{dn}{dt}\,. \tag{96}$$

Această viteză este negativă, deoarece odată cu creșterea timpului numărul n al atomilor radioactivi se micșorează din ce în ce mai mult.

Viteza dezintegrării radioactive este proporțională cu numărul n al atomilor radioactivi existenți într-o substanță oarecare în momentul respectiv :

$$-\frac{dn}{dt} = \lambda n, \tag{97}$$

în care λ este un factor de proporționalitate numit *constantă de dezintegrare*.

Separîndu-se variabilele în relația de mai sus se poate scrie :

$$-\frac{dn}{n} = \lambda dt, \tag{98}$$

[1] Parcursul este distanța maximă pînă la care o particulă ionizantă ca particula α, de exemplu, poate pătrunde prin aer în condiții normale de presiune și temperatură sau prin foițe de Al. Particulele α ciocnindu-se cu atomii întîlniți în drum, se transformă în atomi de He pe seama atomilor respectivi care se transformă la rîndul lor în ioni pozitivi :



$${}^4_2He^{2+} + M \longrightarrow {}^4_2He + M^{2+}$$

integrîndu-se:

$$-\int \frac{dn}{n} = \lambda \int dt, \tag{99}$$

sau

$$\ln n = -\lambda t + C, \tag{100}$$

în care C este o constantă de integrare, a cărei valoare se află, înlocuindu-se în relația precedentă pe n cu n_0 și pe t cu zero:

$$C = \ln n_0. \tag{101}$$

Deci se poate scrie:

$$\ln n = -\lambda t + \ln n_0, \tag{102}$$

sau

$$\ln n - \ln n_0 = -\lambda t, \tag{103}$$

sau

$$\ln \frac{n}{n_0} = -\lambda t, \tag{104}$$

sau

$$n = n_0 e^{-\lambda t}, \tag{105}$$

în care n_0 și n reprezintă numărul atomilor radioactivi în momentul inițial ($t = 0$) și respectiv în momentul t. Această ecuație exponențială oglindește *legea dezintegrării radioactive.*

Ecuația respectivă este exponențială, deoarece dezintegrarea radioactivă are un caracter exponențial: *cînd timpul crește în progresie aritmetică, numărul atomilor radioactivi se micșorează în progresie geometrică.* În același timp numărul atomilor dezintegrați pînă în momentul t crește tot după o lege exponențială:

$$n_0 - n = n_0 - n_0 e^{-\lambda t} = n_0 (1 - e^{-\lambda t}). \tag{106}$$

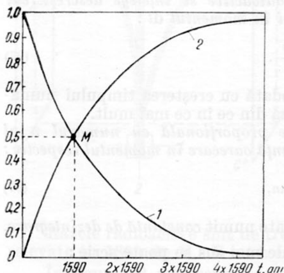


Fig. 35. Transformarea Ra în Rn.

În figura 35 este reprezentată transformarea atomilor de Ra în atomi de Rn. Curba exponențială *1* reprezintă variația raportului n/n_0, adică descreșterea exponențială a numărului atomilor de Ra, iar curba exponențială 2 reprezintă variația raportului $\frac{n_0 - n}{n_0}$, adică creșterea exponențială a numărului atomilor de Rn. Curbele respective sînt simetrice, intersectîndu-se în punctul M care corespunde la 50% atomi de Ra dezintegrați.

Existența elementelor radioactive este limitată în timp, reprezentîndu-se prin *timpul de înjumătățire*, $t_{1/2}$, în care numărul atomilor radioactivi dintr-o substanță scade la jumătate.

Dacă în ecuația exponențială (105) se înlocuiesc n cu $n_0/2$ și t cu $t_{1/2}$, se poate scrie

$$n_0/2 = n_0 e^{-\lambda t_{1/2}}, \tag{107}$$

sau

$$^1/_2 = e^{-\lambda t_{1/2}}, \tag{108}$$

sau

$$\ln {}^1/_2 = -\lambda t_{1/2} \tag{109}$$

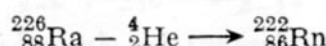
sau

$$\ln 2 = \lambda t_{1/2} \tag{110}$$

de unde:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{2{,}303}{\lambda} \lg 2 = \frac{0{,}693}{\lambda}. \tag{111}$$

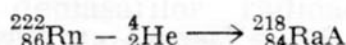
Timpul de înjumătăţire se mai numeşte şi *perioadă de dezintegrare*, τ. Cînd atomii de Ra se transformă în atomi de Rn:



$$^{226}_{88}Ra - ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{222}_{86}Rn$$

timpul de înjumătăţire, $t_{1/2}$, egal cu perioada de dezintegrare, τ, este de 1590 a, adică după 1590 ani, din cantitatea de 1 g Ra mai rămîn 0,5 g, după acelaşi interval de timp rămîn 0,25 g ş.a.m.d.

Atomii de Rn sînt şi ei radioactivi, transformîndu-se în atomi de RaA:



$$^{222}_{86}Rn - ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{218}_{84}RaA$$

perioada de dezintegrare a radonului fiind de 3,85 d, adică 3,85 zile. Altfel spus după 3,85 d dintr-un gram de Rn mai rămîn 0,5 g, după acelaşi interval de timp mai rămîn 0,25 g ş.a.m.d.

Constanta de dezintegrare λ se poate calcula din relaţia: $\lambda\tau = 0{,}693$ în funcţie de perioada de dezintegrare:

$$\lambda = 0{,}693/\tau, \tag{112}$$

şi invers, perioada de dezintegrare se poate calcula în funcţie de constanta de dezintegrare:

$$\tau = 0{,}693/\lambda. \tag{113}$$

De exemplu, în cazul atomilor de Ra constanta de dezintegrare este:

$$\lambda = 0{,}693/1590 \text{ a} = 0{,}0004358 \text{ s}^{-1},$$

iar perioada de dezintegrare este cuprinsă între $3 \cdot 10^{-7}$ s în cazul atomilor de $^{212}_{84}ThC'$ şi $1{,}34 . 10^{10}$ a la atomii de $^{232}_{90}Th$.

Potrivit legii dezintegrării radioactive, numărul iniţial n_0 al atomilor după o perioadă τ de dezintegrare se reduce la $n_0/2$, după 2τ se reduce la $n_0/2^2 \ldots$ şi după $n\,\tau$ se reduce la $n_0/2^n$.

Cînd atomii de Ra se transformă în atomi de Rn şi aceştia, la rîndul lor, în atomi de RaA, între Ra şi Rn se stabileşte un *echilibru radioactiv*, în care viteza de dezintegrare a atomilor de Ra este egală cu cea a atomilor de Rn care se transformă în atomi de RaA. Dacă se notează cu n_{Ra} şi n_{Rn} numărul atomilor celor două elemente în echilibru radioactiv şi cu λ_{Ra} şi λ_{Rn} constantele lor de dezintegrare, se poate scrie:

$$-\frac{dn_{Ra}}{dt} = \lambda_{Ra}\, n_{Ra}, \tag{114}$$

$$-\frac{dn_{Rn}}{dt}=\lambda_{Rn}\,n_{Rn}. \qquad (115)$$

Întrucît vitezele de dezintegrare ale celor două elemente sînt egale, la echilibru radioactiv, se poate scrie:

$$\lambda_{Ra}\,n_{Ra}=\lambda_{Rn}\,n_{Rn}, \qquad (116)$$

sau

$$\frac{n_{Ra}}{n_{Rn}}=\frac{\lambda_{Rn}}{\lambda_{Ra}}, \qquad (117)$$

sau

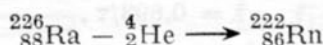
$$\frac{n_{Ra}}{n_{Rn}}=\frac{\tau_{Ra}}{\tau_{Rn}} \qquad (118)$$

Prin urmare, *cantitățile elementelor în echilibru radioactiv sînt invers proporționale cu constantele lor de dezintegrare și direct proporționale cu perioadele lor de dezintegrare.*

În general, cînd se stabilește echilibrul radioactiv într-un șir de elemente radioactive, se poate scrie

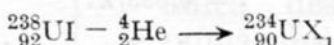
$$\lambda_1 n_1=\lambda_2 n_2=\lambda_3 n_3=\ldots=constant. \qquad (119)$$

Dezintegrările radioactive cu emisie de particule α și β au loc, potrivit legilor deplasărilor radioactive descoperite în 1913 de K. Fajans, F. Soddy și A. Russel. Prima lege a deplasărilor radioactive se referă la dezintegrarea α radioactivă. De exemplu, pe lîngă dezintegrarea α radioactivă a atomilor de Ra în atomi de Rn:



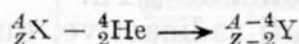
$${}^{226}_{88}Ra-{}^{4}_{2}He\longrightarrow{}^{222}_{86}Rn$$

se poate da ca exemplu și trecerea atomilor de uraniu I (UI) în atomi de uraniu X_1 (UX_1):



$${}^{238}_{92}UI-{}^{4}_{2}He\longrightarrow{}^{234}_{90}UX_1$$

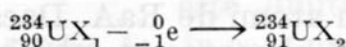
Prima lege se enunță astfel: *un atom al unui element radioactiv X cu număr atomic Z și masă atomică A prin emisia unei particule α se transformă în atomul altui element Y cu număr atomic Z −2 și masa atomică A −4*:



$${}^{A}_{Z}X-{}^{4}_{2}He\longrightarrow{}^{A-4}_{Z-2}Y$$

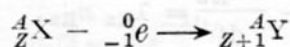
Legea a doua a deplasărilor radioactive se referă la dezintegrarea β radioactivă. Această dezintegrare se face: *a) cu emisie de electroni* și *b) cu emisie de pozitroni.*

Transformarea atomilor de UX_1 în atomi de UX_2:



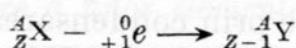
$${}^{234}_{90}UX_1-{}^{0}_{-1}e\longrightarrow{}^{234}_{91}UX_2$$

este un exemplu de dezintegrare β radioactivă cu emisie de electroni. Un exemplu general de dezintegrare β radioactivă cu emisie de electroni este:



$${}^{A}_{Z}X-{}^{0}_{-1}e\longrightarrow{}^{A}_{Z+1}Y$$

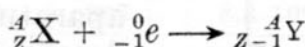
şi un exemplu general de dezintegrare β radioactivă cu emisie de pozitroni este:



$$^{A}_{Z}X - {}^{0}_{+1}e \longrightarrow {}^{A}_{Z-1}Y$$

A doua lege a deplasărilor radioactive se enunţă astfel: *un atom al unui element radioactiv* X *cu număr atomic* Z *şi masă atomică* A *prin emisia unui electron se transformă într-un atom al altui element* Y *cu număr atomic* $Z+1$ *şi masa atomică tot* A*; un atom al unui element radioactiv* X *cu număr atomic* Z *şi masă atomică* A *prin emisia unui pozitron se transformă într-un atom al altui element* Y *cu număr atomic* $Z-1$ *şi masă atomică tot* A.

Emisia de pozitroni este de obicei înlocuită printr-un fenomen echivalent numit *captură K*, în care nucleul atomic captează un electron din stratul electronic K:



$$^{A}_{Z}X + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}_{Z-1}^{A}Y$$

Locul electronului din stratul K este luat de alt electron din straturile exterioare, emiţîndu-se în acelaşi timp o cuantă X din seria K a elementului nou format.

Cînd este captat un electron din stratul L fenomenul se numeşte *captură L*.

Deoarece în urma deplasărilor radioactive valenţa elementelor se schimbă, legile acestor deplasări se mai numesc *legi ale valenţei*.

Pentru măsurarea radioactivităţii se utilizează unităţile *curie* şi *rutherford*. *Curie-ul* (c) *reprezintă radioactivitatea unei substanţe în care se produc* $3{,}7 \cdot 10^{10}$ *dezintegrări pe secundă*. Submultiplii principali ai acestei unităţi sînt: mc (*milicurie-ul*) şi μc (*microcurie-ul*), nc (nanocurie-ul) şi pc (picocurie-ul) sau μμc (micromicrocurie-ul):

$$1\text{c} = 10^{3}\,\text{mc} = 10^{6}\,\mu\text{c} = 10^{9}\,\text{n c} = 10^{12}\,\text{pc}\ (\mu\mu\text{c})$$

Rutherfordul (rd) *reprezintă radioactivitatea unei substanţe manifestată printr-un milion de dezintegrări pe secundă*:

$1\,\text{rd} = 10^{6}$ *dez/s*. Multiplii acestei unităţi sînt *kilorutherfordul* (krd) $= 10^{3}$ rd şi *megarutherfordul* (Mrd) $= 10^{6}$ rd, iar submultiplii sînt *milirutherfordul* (mrd) $= 10^{-3}$ rd şi *microrutherfordul* (μrd) $= 10^{-6}$ rd $= 1$ *dez/s*.

Principalele aparate pentru măsurarea radioactivităţii sînt *camera cu ceaţă a lui C. T. R.* Wilson, *camera cu bule, contorul* Geiger-Müller şi *contoarele de scintilaţie*.

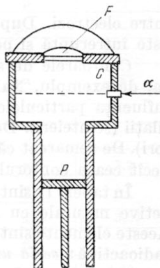


Fig. 36. Reprezentarea schematică a camerei cu ceaţă a lui Wilson: *C* – cameră cu aer şi vapori de apă; *P* – piston; *F* – fereastră de observaţie.

În figura 36 este reprezentată schematic camera cu ceaţă care este, de fapt, un corp de pompă, în care se află aer şi vapori de apă. Cu ajutorul pistonului P se poate realiza detenta gazului, adică trecerea acestuia de la presiune mare şi volum mic la presiune mică şi volum mare. Cînd o particulă ionizantă, de exemplu, o particulă α, pătrunde în camera cu

ceață, odată cu producerea detentei, moleculele și atomii gazului întîlniți în calea ei sînt ionizați. Traiectoria particulei α este pusă în evidență prin dîra de picături, formate prin condensarea vaporilor de apă pe suprafața ionilor rezultați. Această traiectorie poate fi fotografiată prin fereastra de observație F a camerei cu ceață.

Camera cu bule se aseamănă cu cea precedentă în care însă, în locul aerului și vaporilor de apă, există un lichid, de exemplu, izopentan în stare supraîncălzită. Traiectoria unei particule ionizante prin această cameră este marcată de bulele formate pe suprafața ionilor rezultați.

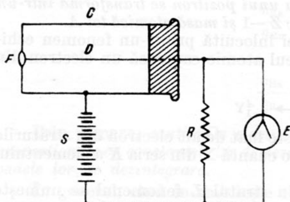


Fig. 37. Schema contorului Geiger-Müller: C – cilindru; D – electrod central; E – înregistrator pentru descărcări electrice; F – fereastră; R – rezistență; S – sursă de curent electric.

Contorul Geiger-Müller, (fig. 37) conține electrozii C și D, aparatul E pentru înregistrarea descărcărilor electrice, rezistența electrică R și sursa S de curent electric de 200–300 volți. Tubul în care se află electrodul D conține Ar la 100 torr și vapori de etanol. Cînd anumite particule ionizante (α, β, γ) pătrund prin fereastra contorului, are loc ionizarea gazului și, datorită acestui fapt, se produce o descărcare electrică între electrozi. După un interval de timp (10^{-2} s) descărcarea electrică este întreruptă și poate avea loc detectarea unei particule.

Contoarele de scintilație sînt niște tubușoare care conțin substanțe ca, de exemplu, NaI, $CaWO_4$, stilben, naftalină, antracen etc. care, sub influența particulelor ionizante, devin luminescente, producîndu-se scintilații (scînteieri). De aceea astfel de substanțe se numesc *scintilatori* (fosfori). De remarcat că sensibilitatea contoarelor de scintilație este mai mare decît cea a contorului Geiger-Müller.

În tabela 11 sînt cuprinse seriile de dezintegrare a unor elemente radioactive naturale cu $Z = 81-92$, situate spre sfîrșitul sistemului periodic. Aceste elemente sînt grupate în tabelă în trei *serii* (familii) de dezintegrare radioactivă: *seria uraniului, a actiniului* și *a toriului*.

Formula seriei toriului este $4n$, deoarece masele atomice ale elementelor radioactive (Th – ThC″) sînt divizibile cu 4, formula seriei uraniului este $4n+2$, deoarece masele atomice ale elementelor radioactive (UI – Po) sînt divizibile cu $4n+2$, iar formula seriei actiniului este $4n+3$, deoarece masele atomice ale elementelor radioactive ($^{235}_{92}U$ – AcC″) sînt divizibile cu $4n+3$.

Există, de asemenea, și o serie de elemente radioactive a cărei formulă este $4n+1$, deoarece masele atomice ale elementelor radioactive transuraniene sînt divizibile cu $4n+1$. Această serie se numește a neptuniului și este alcătuită din elemente radioactive artificiale, sintetizate în cursul unor reacții nucleare.

Tabela 11

Seriile de dezintegrare a unor elemente radioactive naturale

Numele elementului	Z	A	τ	Particula emisă	Drumul, în cm
Seria uraniului (seria $4n+2$)					
Uraniu I	92	238	$4{,}5\cdot10^{2}$ a	α	2,67
Uraniu X_1	90	234	24,1 d	β	
Uraniu X_2	91	234	1,14 min	β, γ	—
Uraniu II	92	234	$2{,}7\cdot10^{5}$ a	α	3,23
Ioniu	90	230	$8{,}3\cdot10^{4}$ a	α	3,2
Radiu	88	226	1 590 a	α, (β), γ	3,39
Radon	86	222	3,85 d	α	4,08
Radiu A	84	218	3,05 min	α	4,69
Radiu B	82	214	26,8 min	β, γ	—
Radiu C*	83	214	19,7 min	α, β, γ	4,1
Radiu C′ (99,96 %)	84	214	10^{-6} s	α	6,95
Radiu C″ (0,04 %)	81	210	1,32 min	β	—
Radiu D**	82	210	22 a	β, γ	—
Radiu E	83	210	5 d	β, γ	—
Radiu F (Poloniu)	84	210	140 d	α	3,87
Radiu G (Plumb)	82	206	—	—	—
Seria actiniului (seria $4n+3$)					
Actinouraniu (^{235}U)	92	235	$7{,}13\cdot10^{8}$ a	α	3,2
Actiniu Y	90	231	24,6 h	β	—
Protactiniu	91	231	$3{,}2\cdot10^{4}$ a	α	3,67
Actiniu	89	227	13 a	β	—
Radioactiniu	90	227	18,9 d	α, (β), γ	4,68
Actiniu X	88	223	11,2 d	α	4,37
Actinon	86	219	3,92 s	α	5,73
Actiniu A	84	215	$2\cdot10^{-3}$ s	α	6,50
Actiniu B	82	211	36,1 min	β, γ	—
Actiniu C*	83	211	2,1 min	α, β	—
Actiniu C′ (0,16 %)	84	211	$5\cdot10^{-3}$ s	α	5,46
Actiniu C″ (99,84 %)	81	207	4,76 min	β, γ	6,60
Actiniu D** (Plumb)	82	207	—	—	—

Tabela 11 (continuare)

Numele elementului	Z	A	τ	Particula emisă	Drumul în cm
			Seria toriului (seria $4n$)		
Toriu	90	232	$1,34 \cdot 10^{10}$ a	α	2,59
Mezotoriu I	88	228	6,7 a	β	—
Mezotoriu II	89	228	6,13 h	β, γ	—
Radiotoriu	90	228	1,90 a	α, (β)	4,02
Toriu X	88	224	3,64 d	α	3,35
Toron	86	220	54,5 s	α	5,03
Toriu A	84	216	0,14 s	α	5,67
Toriu B	82	212	10,6 h	β, γ	—
Toriu C*	83	212	60,5 min	α, β	4,78
Toriu C′ (65%)	84	212	10^{-7} s	α	—
Toriu C″ (35%)	81	208	5,1 min	β, γ	8,62
Toriu D** (Plumb)	82	208	—	—	—

Bifurcarea seriilor începe cu elementele însemnate cu un asterisc și se termină cu elementele însemnate cu două asteriscuri.

Radiațiile β în paranteză nu sînt de origine nucleară. Perioada τ de dezintegrare se exprimă în ani (a), zile (d), ore (h), minute (min) sau secunde (s).

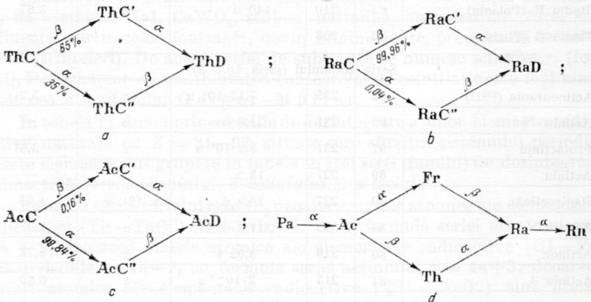


Fig. 38. Dezintegrări duble în seriile radioactive:
a – dezintegrarea ThC → Th D (sau Pb); *b* – dezintegrarea RaC → RaD; *c* – dezintegrarea AcC → AcD (sau Pb); *d* – dezintegrarea Ac → Ra.

De remarcat că dezintegrarea unor elemente radioactive are loc în două feluri. În figura 38 sînt reprezentate schematic dezintegrările duble din seriile radioactive, iar în tabela 12 sînt cuprinse elementele radioactive naturale cu $Z < 81$.

Tabela 12

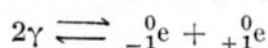
Elementele radioactive naturale cu $Z < 81$

Elementul	K	Rb	In	La	Nd	Sm	Lu	Re
Z	19	37	49	57	60	62	71	75
A	40	87	115	138	150	147	176	187
%	0,012	28,8	95,7	0,09	5,6	14,6	2,5	63,9
τ în ani	$1{,}2 \cdot 10^{9}$	$4{,}3 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{10}$	$1{,}4 \cdot 10^{11}$	$2{,}4 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{12}$
Radiații emise	β^-	β^-	β^-	β^-	β^-	α	β^-	β^-

Nucleele atomice ale tuturor elementelor, exceptînd nucleul izotopului $^1_1$H și al elementelor radioactive, sînt foarte stabile. Marea stabilitate a acestor sisteme integrale complexe se datorește *forțelor nucleare*, exercitate între protoni, între protoni și neutroni și între neutroni. Aceste forțe de atracție se deosebesc de forțele coulombiene și de cele newtoniene (gravitaționale) prin faptul că sînt foarte intense, acționează în jurul centrului nucleului doar pînă la o distanță de 3 *fermi* (1 fermi $= 10^{-13}$ cm) și nu depind de sarcina electrică a nucleonilor.

Pentru explicarea forțelor nucleare fizicianului japonez Hideki Yukawa i-s-a acordat în 1949 premiul Nobel pentru fizică. Acesta a emis încă din 1935 ipoteza existenței *mezonului* care are o masă de aproape 300 de ori mai mare decît cea a electronului. În grupul mezonilor intră *mezonii* μ (miuonii) : μ^- și μ^+, mezonii π (pionii) : π^-, π^+, π° și mezonii K (kaonii): K^-, K^+, K^0 și $\bar{K}^0$.

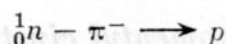
Mezonii μ au fost descoperiți în *razele cosmice* de C. Anderson și S. Neddermeyer în 1937, iar G. Occhialini și C. Powell au descoperit în 1948 mezonii π care determină existența forțelor nucleare. Merită subliniat faptul că razele cosmice sosesc din cosmos la suprafața planetei noastre sub formă de fotoni cu o energie uriașă de $10^3 - 10^6$ MeV/foton. În cursul interacțiunilor cu nucleele atomice din două cuante γ se formează un electron și un pozitron :



$$2\gamma \rightleftarrows {}_{-1}^{\ 0}e + {}_{+1}^{\ 0}e$$

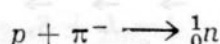
exact ca în *„experiența perechilor"* realizată pentru prima oară în 1932 de C. Anderson în camera C. T. R. Wilson cînd a descoperit pozitronul. Razele cosmice au fost descoperite abia în 1909 de fizicianul american de origine austriacă Victor Francis Hess.

Forțele nucleare $_0n - p$ se datoresc mezonilor π^-; un neutron emite un mezon π^-, luînd naștere un proton :



$$^1_0n - \pi^- \longrightarrow p$$

care, la rîndul lui, captînd un mezon π^-, se formează un neutron :



$$p + \pi^- \longrightarrow {}^1_0n$$

Forţele nucleare ${}_0^1n - {}_0^1n$ şi $p - p$ se datoresc mezonilor π neutri (π^0).

Aşadar protonii şi neutronii se transformă unii în alţii prin intermediul mezonilor π^- care, după toate probabilităţile, au în nucleu doar o existenţă virtuală, manifestîndu-se doar ca particule de cîmp (cîmp mezonic).

Cu privire la structura nucleului atomic este remarcabil faptul că unii cercetători ca, de exemplu, T. Bartlett, E. Gapon, şi D. D. Ivanenco considerau încă din 1932 că acest sistem integral complex ar avea o structură *stratificată*, nucleonii fiind dispuşi în pături concentrice. Bizuindu-se pe consideraţiile amintite, Maria Goeppert-Mayer a propus în 1948 un *model al nucleului atomic în pături nucleonice* (niveluri energetice), pe care-l susţin şi alţi cercetători ca, de exemplu, O. Haxel, J. D. H. Jansen şi H. Suess.

Nucleonii se caracterizează prin următoarele *numere cuantice*: *principal* (n), *orbital* (l), *intern* (j), *magnetic* (m_j) şi *de spin* (s). Nivelurile energetice din interiorul nucleului atomic ca şi cele electronice din afara acestuia sînt: *complete* şi *incomplete*. Distribuţia nucleonilor în niveluri se face conform principiului lui Wolfgang Pauli, în fiecare nivel j complet existînd $2j+1$ protoni şi un număr egal de neutroni. Nucleele atomice în care numărul Z de protoni sau numărul N de neutroni este egal cu unul dintre numerele: 2, 8, 20, 28, 50, 82 şi 126, numite numere „magice", se caracterizează prin stabilitate şi abundenţă.

Cînd într-un nucleu atomic atît Z cît şi N sînt numere „magice", nucleul respectiv se numeşte *dublu magic*. De exemplu, nucleele atomice: ${}_2^4He$ ($Z = 2$, $N = 2$), ${}_8^{16}O$ ($Z = 8$, $N = 8$), ${}_{20}^{40}Ca$ ($Z = 20$, $N = 20$) şi ${}_{82}^{208}Pb$ ($Z = 82$, $N = 126$) sînt dublu magice. Nucleele atomice de acest fel manifestă o mare stabilitate.

Nucleul se roteşte în jurul axului său propriu, în contextul mişcării numită *spin nuclear*.

Nucleele atomice, în funcţie de numărul par sau impar al nucleonilor, sînt de 3 feluri: *dublu pare* (pp), cu număr par de protoni şi număr par de neutroni, *pare-impare* (pi), cu număr par de protoni şi număr impar de neutroni, *impare-pare* (ip), cu număr impar de protoni şi număr par de neutroni, şi *dublu impare* (ii), cu număr impar de protoni şi număr impar de neutroni.

${}_8^{16}O$, ${}_{12}^{24}Mg$, ${}_{14}^{28}Si$ şi ${}_{20}^{40}Ca$ sînt exemple de nuclee dublu pare. Astfel de nuclee sînt foarte stabile şi răspîndite. Din grupul nucleelor dublu impare numai nucleele, ${}_1^2H$, ${}_3^6Li$, ${}_5^{10}B$ şi ${}_7^{14}N$ sînt stabile, iar nucleele ${}_{19}^{40}K$ şi ${}_{71}^{176}Lu$ sînt radioactive.

Nucleele cele mai stabile sînt cele ale atomilor de Cr, Fe şi Ni, ceea ce explică într-un fel prezenţa ultimelor două elemente tranziţionale în centrul planetei noastre.

Fiecare nucleon are un *moment cinetic orbital*, $\vec{l}$, şi un *moment cinetic de spin*, $\vec{s}$, a căror compunere se face prin adunarea numerelor cuantice ca *vectori*: $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$.

Momentul cinetic total $\vec{J}$ (*momentul cinetic orbital* $\vec{L}$ + *momentul cinetic de spin* $\vec{S}$):

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}, \qquad (120)$$

se datorește nucleonilor exteriori (impari), întocmai după cum proprietățile chimice și optice ale atomilor sînt determinate de electronii de valență.

Lungimea de undă a electronului, λ_e, calculată cu ajutorul mecanicii ondulatorii, este:

$$\lambda_n = \frac{h}{mc} = 2{,}42 \cdot 10^{-10}\text{cm}, \tag{121}$$

iar lungimea de undă a neutronilor, λ_n, calculată la fel, este de $1{,}3 . 10^{-13}$ cm, fiind de aproape 1 700 ori mai mică. Aceste date arată că volumul electronului este mai mare decît al nucleului atomic, în timp ce volumul neutronului este mult mai mic. Prin urmare, din motive de ordin spațial, nici un electron nu poate fi inclus în vreun nucleu atomic.

Înainte de descoperirea neutronilor se considera că în locul acestor particule ar exista în nucleele atomice așa-zișii „electroni de cimentație" care, prin prezența lor, ar fi asigurat stabilitatea nucleară. Dovezile experimentale, amintite mai sus, au înlăturat din fizică pentru totdeauna ipoteza greșită cu privire la existența „electronilor de cimentație".

Prin *energie de legătură nucleară se înțelege energia necesară să învingă forțele nucleare și să dezintegreze nucleul atomic.*

Această energie se datorește interacțiunii protonilor cu neutronii, oglindește stabilitatea nucleului respectiv și este egală cu energia eliberată la formarea unui nucleu atomic din Z protoni și $A-Z$ neutroni. Cu cît nucleul atomic este mai stabil, cu atît cantitatea de energie eliberată este mai mare. În raport cu energia de legătură a atomilor în molecule, energia de legătură a nucleonilor în nuclee este de cîteva milioane de ori mai mare. De exemplu, în timp ce la formarea unui mol de apă în stare lichidă se dezvoltă 136,62 kcal/mol, la formarea izotopului $^{6}_{3}Li$ prin iradierea cu protoni a atomilor de Be:



$$^{9}_{4}Be + ^{1}_{1}H \longrightarrow ^{6}_{3}Li + ^{4}_{2}He$$

se dezvoltă o cantitate de energie de $49{,}1 . 10^{6}$ kcal pentru fiecare atom-gram de Be dezintegrat.

Prin spectrometria de masă s-a constatat că masa unui nucleu atomic este mai mică decît suma maselor nucleonilor, înainte ca aceștia să fi format nucleul respectiv. Diferența se numește *defect de masă* (ΔM) și se exprimă prin relația:

$$\Delta M = ZM_p + (A - Z)\,M_n - M, \tag{122}$$

în care ZM_p este suma maselor protonilor; $(A-Z)M_n$ — suma maselor neutronilor și M masa nucleului atomic.

În cazul nucleului de He:

$$M = 4{,}032978 - 4{,}002600 = 0{,}030378 \text{ uma},$$

sau

$$\Delta M = \sum m - M, \tag{123}$$

în care:

$$\sum m = 2m_p + 2m_n + 2m_e, \tag{124}$$

sau

$$\Sigma m = 2.1{,}007276 + 2.1{,}008665 + 2.0{,}000548 = 4{,}032978 \text{ uma},$$

iar masa reală M a atomului de He este 4,002600 uma.

Defectul de masă oglindește energia de legătură a nucleului atomic, echivalentă cu energia eliberată la formarea nucleului atomic respectiv.

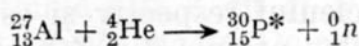
Dacă relația lui *A.* Einstein: $E = mc^2$ este scrisă sub forma: $E = \Delta Mc^2$, se deduce că energia eliberată la formarea nucleului atomic de He este produsul dintre defectul de masă ΔM și pătratul vitezei luminii în vid, c^2:

$$E = 0{,}030378.(3.10^{10})^2 = 0{,}273402.10^{20} \text{ erg/atom-gram.}$$

Energia eliberată la formarea unui nucleu atomic cu număr atomic Z și masă atomică A se exprimă și în MeV:

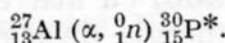
$$[ZM_p + (A - Z)\, M_n - M]\ 931 \text{ MeV}.$$

Soții Irène și Frédéric Jolliot-Curie, iradiind cu raze α elemente chimice ușoare ca B, Mg, Al etc. au descoperit *radioactivitatea artificială*. De exemplu, iradiindu-se cu raze α izotopul $^{27}_{13}Al$ rezultă radiofosfor și neutroni:



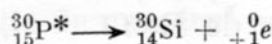
$$^{27}_{13}\text{Al} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{30}_{15}\text{P}^* + {}^{0}_{1}n$$

sau



$$^{27}_{13}\text{Al}\ (\alpha, {}^{0}_{1}n)\ {}^{30}_{15}\text{P}^*$$

Radiofosforul prin dezintegrare spontană după o perioadă τ de înjumătățire de 3 min 15 s se transformă în izotopul $^{30}_{14}Si$ cu emisie de pozitroni:



$$^{30}_{15}\text{P}^* \longrightarrow {}^{30}_{14}\text{Si} + {}^{0}_{+1}e$$

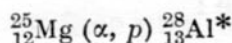
Prin *radioactivitate artificială* (indusă) se înțelege *obținerea unor izotopi radioactivi* (radioizotopi) prin iradierea unor elemente cu ajutorul razelor α, iar prin *radioelemente* se înțeleg elementele cu proprietăți radioactive obținute pe această cale, pentru a le deosebi astfel de elementele radioactive propriu-zise, înzestrate cu proprietăți radioactive naturale. Pentru acest motiv simbolurile chimice ale radioizotopilor se notează cu un asterisc ca în exemplul dat.

Izotopul $^{25}_{12}Mg$ se transformă sub acțiunea razelor α în radioaluminiu cu emisie de protoni:



$$^{25}_{12}\text{Mg} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{28}_{13}\text{Al}^* + {}^{1}_{1}\text{H}$$

sau



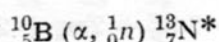
$$^{25}_{12}\text{Mg}\ (\alpha, p)\ {}^{28}_{13}\text{Al}^*$$

iar izotopul $^{10}_{5}B$ se transformă în radioazot cu emisie de neutroni:



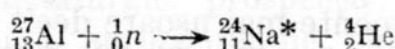
$$^{10}_{5}\text{B} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{13}_{7}\text{N}^* + {}^{1}_{0}n$$

sau



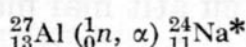
$$^{10}_{5}\text{B}\ (\alpha, {}^{1}_{0}n)\ {}^{13}_{7}\text{N}^*$$

Fizicianul atomist american, originar din Italia, E n r i c o F e r m i, iradiind unele elemente cu neutroni, a obținut, de asemenea, radioizotopi. De exemplu, prin iradierea cu neutroni a aluminiului a obținut radiosodiul cu emisie de particule α:



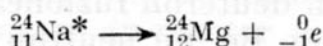
$$^{27}_{13}\text{Al} + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{24}_{11}\text{Na}^* + ^{4}_{2}\text{He}$$

sau



$$^{27}_{13}\text{Al}\ (^{1}_{0}n,\ \alpha)\ ^{24}_{11}\text{Na}^*$$

Radiosodiul trece, la rîndul lui, în izotopul stabil $^{24}_{12}$Mg cu emisie de electroni:



$$^{24}_{11}\text{Na}^* \longrightarrow ^{24}_{12}\text{Mg} + ^{\ 0}_{-1}e$$

Neutronii, în funcție de energia lor cinetică, sînt de 4 feluri: *lenți* (energia cinetică < 1 keV), *intermediari* (energia cinetică este de 1–500 keV), *rapizi* (energia cinetică este de 0,5–10 MeV) și *foarte rapizi* (energia cinetică > 10 MeV).

3.7.2. FISIUNE ȘI FUZIUNE NUCLEARĂ

Nucleele atomice în care numărul neutronilor depășește cu mult pe cel al protonilor manifestă o instabilitate caracteristică. De exemplu, fizicienii atomiști germani O. H a h n și F. S t r a s s m a n n, iradiind cu neutroni nuclee de uraniu, au descoperit *fisiunea nucleară* (lat. *fissio, -onis*, fragmentare), adică *scindarea fiecărui nucleu iradiat cu neutroni în două nuclee mai mici cu mase mijlocii*. Fisionarea se aseamănă cu fragmentarea unei picături de lichid. Strîns legată de acest fenomen există o teorie elaborată de L. M e i t n e r și O.R. F r i s c h, care a fost dezvoltată

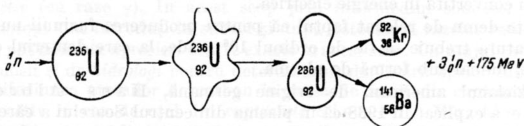
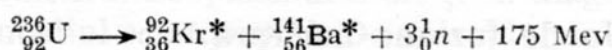


Fig. 39. Reprezentarea schematică a fisionării nucleului izotopului $^{235}_{92}$U.

ulterior de N. B o h r și J. A. W h e e l e r. Este remarcabil faptul că dintre izotopii uraniului: $^{238}_{92}$U (99,282 %), $^{235}_{92}$U (0,712 %) și $^{234}_{92}$U (0,006 %) numai izotopul $^{235}_{92}$U este fisionabil.

În figura 39 este reprezentată una dintre numeroasele fisionări ale nucleului atomic al izotopului $^{235}_{92}$U.

N. B o h r, J. A. W h e e l e r și I. I. F r e n k e l au considerat că nucleul $^{235}_{92}$U prin captarea unui neutron se transformă în nucleul $^{236}_{92}$U. Acest nucleu fiind foarte instabil, după un interval de timp de 10^{-14} s fisionează în mai multe feluri, una dintre fisionările posibile fiind:

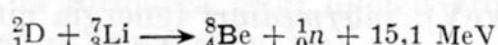


$$^{236}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{92}_{36}\text{Kr}^* + ^{141}_{56}\text{Ba}^* + 3^{1}_{0}n + 175\ \text{Mev}$$

în care rezultă două nuclee cu mase mai mici, inegale și puternic radioactive. Printre produsele fisionării există și alte elemente, situate în sistemul periodic între Zn ($Z = 30$) și Gd ($Z = 64$).

Cu ajutorul unor neutroni a căror energie era de 84 MeV au fost fisionate nucleele unor elemente mai ușoare decît $^{235}_{92}U$, cum sînt, de exemplu, nucleele atomice de Pt, Au, Hg, Tl, Pb și Bi. Energia cinetică a neutronilor utilizați trebuie să fie cu atît mai mare, cu cît elementul respectiv este mai ușor.

Pe lîngă fisiunea nucleară se cunoaște și *fuziunea nucleară* (lat. *fusio, -onis*, unire). De exemplu, un deuteron fuzionează cu un nucleu atomic de Li, luînd naștere un nucleu de Be, un neutron și dezvoltîndu-se o energie de 15,1 MeV:



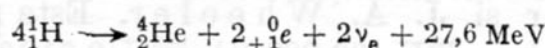
$$^{2}_{1}D + ^{7}_{3}Li \longrightarrow ^{8}_{4}Be + ^{1}_{0}n + 15{,}1\ MeV$$

În timp ce fisiunea nucleară este un proces descendent, de la superior la inferior, de la complex la simplu, nucleele rezultate prin fisionare fiind radioactive, fuziunea nucleară este un proces ascendent, de la inferior la superior, de la simplu la complex, iar nucleele obținute prin fuziune nucleară sînt stabile. Energia dezvoltată în fuziunea nucleară amintită mai sus este egală cu diferența dintre energia de legătură a nucleului $^{8}_{4}Be$ și suma energiilor de legătură din cele două nuclee atomice ușoare ($^{2}_{1}D$ și $^{7}_{3}Li$). Combustibilul utilizat în fuziunea nucleară fiind deuteriul, existent în cantități considerabile în apa oceanului planetar sub formă de apă grea, sursa de combustibil nuclear este practic inepuizabilă.

Un gram de deuteriu dezvoltă prin fuziune nucleară o cantitate de energie echivalentă cu cea degajată prin arderea a zece tone de cărbuni și poate fi convertită în energie electrică.

Este demn de relevat faptul că pentru producerea fuziunii nucleare, temperatura trebuie să fie de ordinul 10^6 grade, la care deuteriul există, de fapt, numai sub formă de plasmă.

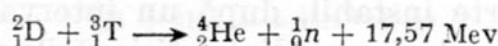
Fizicianul american, de origine germană, Hans Albrecht Bethe a explicat în 1938 că în plasma din centrul Soarelui a cărei temperatură este de $20 \cdot 10^6$ grade Kelvin, hidrogenul se transformă în He printr-o reacție de fuziune nucleară:



$$4^{1}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + 2\,^{0}_{+1}e + 2\nu_e + 27{,}6\ MeV$$

în care pe lîngă heliu se formează 2 pozitroni, 2 neutrini electronici și se dezvoltă o mare cantitate de energie.

Reacția termonucleară din bomba cu hidrogen (bomba H) în care are loc unirea unui deuteron cu un triton:



$$^{2}_{1}D + ^{3}_{1}T \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n + 17{,}57\ Mev$$

este tot un exemplu de fuziune nucleară.

3.7.3. UTILIZAREA RADIOIZOTOPILOR

Radioizotopii se întrebuinţează ca *trasori* în biologie, medicină, agrozootehnie, chimie, metalurgie, prospecţii miniere sau ca *surse de raze radioactive* în medicină, agrozootehnie, chimie şi metalurgie.

Cu ajutorul unor radioizotopi au fost lămurite mecanismele unor reacţii, ca de exemplu, esterificarea, vulcanizarea cauciucului, cracarea catalitică şi termică a petrolului etc., iar cu ajutorul radiocarbonului $^{14}_{6}C^*$ a fost lămurită biosinteza anumitor substanţe în organism.

Radiocarbonul se formează în reactor în cursul reacţiei : $^{13}_{7}N\ (^{1}_{0}n,\ \beta^-)\ ^{14}_{6}C^*$. Acest radioizotop există sub formă de urme în CO_2 atmosferic, ca rezultat al acţiunii razelor cosmice asupra azotului din aer. Raportul $^{14}_{6}C^*/^{12}_{6}C$ este constant în substanţele organice vegetale şi animale, atît timp cît organismele respective sînt în viaţă. După moartea vieţuitoarelor conţinutul în radiocarbon scade la 50 % după 5568 ani, la 25 % după 11 136 ani, la 12,5 % după 16 704 ani ş.a.m.d. Astfel, prin compararea radioactivităţii β^- a resturilor foarte vechi ale unor plante cu cea a unor plante similare în viaţă, vechimea resturilor respective poate fi uşor calculată.

Radioiodul, $^{131}_{53}I^*$, serveşte la radiodiagnosticarea unor tulburări tiroidiene, iar radiocalciul, $^{45}_{20}Ca^*$, şi radiostronţiul, $^{89}_{38}Sr^*$, sînt utilizaţi la investigarea glandelor mamare şi a unor procese fiziologice, radiofosforul, $^{32}_{15}P^*$, este folosit la investigarea metabolismului proteinelor, la diagnosticarea neoplasmului, iar radiocobaltul, $^{60}_{27}Co^*$, în terapeutica acestuia (*cobaltoterapie*). Alţi radioizotopi se întrebuinţează ca *trasori* în cercetarea unor procese, cum sînt *fotosinteza*, *asimilaţia fosfaţilor* etc.

Deplasarea petrolului în golurile subterane este relevată prin *carotaj radioactiv* (cu raze γ). În acest scop prin intermediul sondelor diferiţi radioizotopi sînt introduşi în subsol şi după detectarea razelor radioactive emise, pot fi făcute aprecieri foarte exacte în acest sens. Carotajul radioactiv este folosit şi de *hidrologi* pentru determinarea deplasării apelor subterane.

Difuziunea atomilor de carbon în masa de fontă din *cuptoarele înalte* şi respectiv în cea de oţel din *cuptoarele* Siemens-Martin şi din cele *electrice* poate fi detectată cu ajutorul radioizotopilor întrebuinţaţi ca trasori. În acest scop la diferite distanţe în zidăria acestor cuptoare sînt introduse fiole cu radiocobalt. Prin distrugerea căptuşelii pînă la o anumită adîncime şi deci prin spargerea fiolei conţinutul ei ajunge în fontă, respectiv în oţel. Prezenţa radiocobaltului în aliajele respective poate fi detectată cu ajutorul contorului Geiger-Müller.

Razele γ se utilizează în defectoscopie (gammagrafie), iar radiul în procedeul terapeutic numit *radiumterapie*. În acest scop sînt introduse, de exemplu, în tumorile canceroase de la suprafaţa pielii ace de platină sau tubuşoare care conţin cantităţi infime de Ra. Cu rezultate mai eficiente şi mai puţin costisitoare se utilizează în scopuri terapeutice radioizotopii atît în tratamentul neoplasmului cît şi în diagnosticarea anumitor afecţiuni prin intermediul *scintigrafiei*. De exemplu, radioiodul se întrebuin-

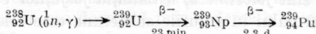
țează în scintigrafia tiroidei, radioaurul în scintigrafia hepatică ș.a.m.d. Cînd în *scintigrama* rezultată scintilațiile produse de razele α, înregistrate sub formă de liniuțe întrerupte, se succed regulat, organul respectiv este normal. În caz contrar însă, părțile marcate pe scintigramă prin locuri goale relevă cu exactitate regiunile bolnave ale organului examinat.

Datorită reacțiilor nucleare efectuate cu particule elementare accelerate s-au obținut pe cale artificială elementele transuraniene: Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No și Lr care, împreună cu Th, Pa și U situate în sistemul periodic înaintea lor, formează *seria actinidelor*, analoagă *seriei lantanidelor* (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb și Lu).

Actinidele se deosebesc de lantanide prin structura și proprietățile atomilor lor. De exemplu, completarea cu electroni are loc în atomii lantanidelor în cei șapte orbitali ai substratului 4*f*, iar în atomii actinidelor în cei șapte orbitali ai substratului 5*f*. Pe de altă parte actinidele manifestă aceeași *contracție* ca și lantanidele, adică odată cu creșterea numărului atomic *Z*, ionii unor actinide și lantanide sînt din ce în ce mai puțin voluminoși.

În funcție de numele elementelor U și Cm, actinidele se împart în două grupuri consecutive: *uranide* (U, Np, Pu și Am) și *curide* (Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No și Lr.

Elementele transuraniene sînt puternic radioactive și, de aceea, nu există în natură. De exemplu, izotopul $^{238}_{92}U$ prin captarea unui neutron într-un reactor nuclear trece în izotopul $^{239}_{92}U$ care, prin dezintegrare β^-, se transformă în $^{239}_{93}Np$; G. T. S e a b o r g tot printr-o dezintegrare β^- a $^{239}_{93}Np$ a obținut în 1942 elementul plutoniu:



$$^{238}_{92}U\,(^{1}_{0}n, \gamma) \longrightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow[23\ min]{\beta^-} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[2,3\ d]{\beta^-} {}^{239}_{94}Pu$$

care, fiind fisionabil ca și $^{235}_{92}U$, trece în $^{235}_{92}U$:



$$^{239}_{94}Pu - {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{235}_{92}U$$

4

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Chimistul rus D m i t r i I v a n o v i c i M e n d e l e e v, bizuindu-se pe legea periodicității pe care o descoperise în 1869 (*proprietățile elementelor chimice se schimbă periodic în funcție de masele lor atomice*), a întocmit sistemul său periodic, în care elementele în marea lor majoritate se succed în ordinea crescătoare a maselor atomice.

Fizicianul englez H. G. J. Moseley, studiind în 1913 spectrele de raze X ale elementelor, a descoperit legea ce-i poartă numele, constatînd cu acest prilej că *proprietățile elementelor se schimbă periodic în funcție de numerele lor atomice și nu de masele lor atomice.*

În sistemul periodic actual (tab. 13) elementele sînt situate în perioadele și grupele acestuia în ordinea crescătoare a maselor lor atomice, exceptîndu-se elementele din perechile următoare: Ar—K, Co—Ni, Te—I, Th—Pa, U—Np, Es—Fm și Md—No care sînt situate în ordinea descrescătoare a maselor lor atomice. Demn de subliniat este faptul că după descoperirea legii lui H. G. J. Moseley inversarea acestor elemente s-a dovedit a fi pe deplin justificată.

D. I. Mendeleev a anticipat existența și proprietățile unor elemente necunoscute încă la data cînd și-a întocmit sistemul periodic. Ne referim la *ekabor* (scandiu, L. F. Nilson și P. T. Cleve, 1879), *ekaaluminiu* (galiul, Lecoq de Boisbaudran, 1875), *ekasiliciu* (germaniul, C. A. Winkler, 1886), *ekatantal* (poloniul, M. Curie, 1898), *ekamangan* (tehnețiul, E. Segrè, 1937), *dvimangan* (reniul, I. și W. Nodack, 1925).

F. Engels referindu-se în *Dialectica naturii* la previziunea științifică a lui D. I. Mendeleev, scria: „Mendeleev, aplicînd în mod inconștient legea hegeliană a trecerii cantității în calitate, a obținut o măreață realizare științifică, ce poate fi asemuită fără teamă cu descoperirea lui Le Verrier care a calculat orbita unei planete necunoscute încă, Neptun"[1].

Elementele chimice sînt situate în sistemul periodic actual în 7 șiruri orizontale numite *perioade*, notate cu cifre arabe de la 1 la 7, și în 18 coloane verticale numite *grupe*, notate cu cifre romane de la I*a* la VIII*a* și de la I*b* la *Xb*.

Perioada 1 cuprinde două elemente, în perioadele 2 și 3 există cîte 8 elemente, în perioadele 4 și 5 cîte 18 elemente, perioada 6 conține 32 elemente iar în ultima perioadă dintre cele 32 elemente posibile sînt cunoscute pînă în prezent numai 20. Ținîndu-se seama de numărul elementelor cuprinse în perioade, primele 3 se numesc perioade *scurte* (mici), iar ultimele 4 perioade *lungi* (mari). Este demn de remarcat faptul că numărul elementelor din fiecare perioadă este dat de relația: $N = 2\ n^2$ în care $n = 1, 2, 3, 4$. De exemplu, în perioada 1 există $2.1^2 = 2$ elemente (H și He); perioada 2 conține $2.2^2 = 8$ elemente (Li—Ne); în perioada 3 se află tot $2.2^2 = 8$ elemente (Na—Ar); perioada 4 cuprinde $2.3^2 = 18$ elemente (K—Kr); în perioada 5 sînt incluse tot $2.3^2 = 18$ elemente (Rb — Xe); perioada 6 este alcătuită din $2.4^2 = 32$ elemente (Cs—Rn), iar perioada 7 ar conține tot $2.4^2 = 32$ elemente, dintre care sînt cunoscute pînă în prezent numai 20 (Fr — transuranianul cu $Z = 106$).

[1] Engels, F. *Dialectica naturii*, Ed. 3. Editura Politică, București, 1966, p. 53.

Fiecare perioadă începe cu un metal alcalin, cu excepția primei perioade care începe cu elementul H și se termină cu gazul monoatomic numit He și a ultimei perioade care este incompletă. Prin analogie cu celelalte perioade ar trebui ca ultimul element din perioada 7 să fie omologul superior al gazului monoatomic numit Rn, adică *ekaradonul*, EkaRn, cu $Z = 118$.

Numărul perioadelor indică nu numai ordinea succesiunii lor în sistemul periodic, ci reprezintă în același timp și numărul straturilor electronice din atomii elementelor existente în perioadele respective. De exemplu, în atomii din perioada 1 există numai un strat electronic (stratul *K*), atomii elementelor din perioada 2 conțin două staturi electronice (*K* și *L*), în atomii elementelor din perioada 3 se află trei straturi electronice (*K*, *L* și *M*) ş.a.m.d.

Grupele I*a* — VIII *a* se numesc *principale* și grupele I*b* — X*b* *secundare*. În grupele principale există metale, nemetale, semimetale și gaze monoatomice, în timp ce grupele secundare conțin exclusiv metale care se numesc *tranziționale*. Fiecare grupă secundară cuprinde cîte trei metale tranziționale, cu excepția grupei III*b* în care sînt incluse 32.

Cele 14 lantanide sînt încadrate între elementele La și Hf, iar cele 14 actinide, urmează în sistemul periodic după elementul Ac. Cu toate că lantanidele și actinidele fac parte din aceeași grupă (III*b*), simbolurile lor chimice cu numerele și masele lor atomice sînt situate la partea de jos a sistemului periodic în șiruri distincte.

4.1. VARIAȚIA VALENȚEI ELEMENTELOR ȘI A CARACTERULUI LOR ELECTROCHIMIC ÎN FUNCȚIE DE POZIȚIA LOR ÎN SISTEMUL PERIODIC

Valența și caracterul electrochimic al elementelor sînt proprietăți chimice *periodice*, deoarece se repetă periodic, adică după un anumit număr de elemente numit *perioadă*.

4.1.1. VALENȚA

Valența față de H crește în perioade de la grupa I*a* pînă la grupa IV*a*, avînd valorile 1, 2, 3 și respectiv 4 și scade de la grupa V*a* la grupa VII*a*, avînd valorile 3, 2 și respectiv 1. Astfel, dacă se notează cu E simbolul oricărui element, de exemplu, din perioadele 2, 3 și 4, compușii acestor elemente cu H au formulele: EH, EH_2, EH_3 și EH_4 pentru grupele I*a*—IV*a*, precum și EH_3, EH_2 și EH în cazul grupelor V*a*—VII*a*. Acești compuși binari cu elementul H se numesc *hidruri* și sînt de trei feluri: *ionice*, *moleculare* și *interstițiale* (de inserție).

Hidrogenul formează cu metalele alcaline, alcalino-pămîntoase și lantanidele hidruri ionice : M^+H^-, $M^{2+}2H^-$ și $M^{3+}3H^-$.

LiH, NaH, KH, CaH_2, SrH_2, BaH_2, CeH_3, PrH_3 și NdH_3 sînt exemple de hidruri ionice.

Hidrurile moleculare : $(BeH_2)_n$, $(MgH_2)_n$, $(AlH_3)_n$ și $(InH_3)_n$ sînt *polimerizate*, iar $(BH_3)_2$ și $(GaH_3)_2$ sînt *dimerizate*. Hidrurile moleculare : $(BH_3)_2$, CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4, NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3, H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te, PoH_2 și hidracizii halogenilor (HF, HCl, HBr și HI) au un caracter tipic covalent.

Un exemplu de hidrură interstițială este hidrura de paladiu, PdH_2, în care electronii atomilor de H ocupă locurile goale din benzile de energie ale metalului, hidrogenul și paladiul fiind repartizați *statistic* în rețeaua cristalină. Merită subliniat faptul că paladiul absoarbe un volum de hidrogen de aproape o mie de ori mai mare decît volumul său.

Valența față de O crește în perioade de la grupa I*a* pînă la grupa VIII*b* inclusiv, fiind egală cu numărul grupei (1—8) : E_2O, E_2O_2 sau EO, E_2O_3, E_2O_4 sau EO_2, E_2O_5, E_2O_6 sau EO_3, E_2O_7 și E_2O_8 sau EO_4. Referindu-ne numai la primul element din grupele amintite, oxizii respectivi au formulele : Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_4O_{10} sau P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7, RuO_4 și OsO_4. De remarcat este faptul că dintre toate metalele grupei VIII*b* numai Ru și Os au valența maximă 8.

Potrivit regulii lui R. Abegg și Bodländer *valența elementelor din grupele Va—VIIa în raport cu H reprezentată prin VH și valența acelorași elemente față de O, notată cu VO, dau prin însumare cifra* 8 : $VH + VO = 8$ (tab. 14).

Tabela 14

Regula lui R. Abbeg și Bodländer

Grupa	Element	VH + VO = 8
V*a*	P	3+5=8
VI*a*	S	2+6=8
VII*a*	Cl	1+7=8

4.1.2. CARACTERUL ELECTROCHIMIC

Atomii elementelor puternic electropozitive cedează ușor electronii de valență, transformîndu-se în *cationi*, iar atomii elementelor puternic electronegative primesc ușor electroni din exterior, trecînd în *anioni*.

În perioade electropozitivitatea (caracterul metalic), *Ep*, scade de la stînga spre dreapta, spre deosebire de electronegativitate (caracter nemetalic), *En*, care o neagă și crește treptat de la un element la altul. De exemplu, în perioada 2 electropozitivitatea scade de la Li la C :

$$Ep_{\text{Li}} > Ep_{\text{Be}} > Ep_{\text{B}} > Ep_{\text{C}}$$

și electronegativitatea crește de la C la F :

$$En_{\text{C}} < En_{\text{N}} < En_{\text{O}} < En_{\text{F}}$$

În grupe electropozitivitatea crește de sus în jos, iar electronegativitatea care o neagă scade în același sens. De exemplu, în grupa I*a* electropozitivitatea crește de la Li la Cs:

$$Ep_{Li} < Ep_{Na} < Ep_K < Ep_{Rb} < Ep_{Cs}$$

astfel încît Cs este cel mai electropozitiv dintre metalele alcaline și deci dintre toate metalele; în grupa VII*a* electronegativitatea scade de la F la I:

$$En_F > En_{Cl} > En_{Br} > En_I$$

astfel încît F este cel mai electronegativ nu numai dintre halogeni ci și dintre toate nemetalele.

În perioade bazicitatea hidroxizilor scade de la stînga spre dreapta, iar aciditatea hidracizilor crește. De exemplu, în perioada 3, NaOH este o bază tare, $Mg(OH)_2$ o bază slabă, $Al(OH)_3$ are caracter *amfoter* (bazic în mediu acid și acid în mediu bazic), H_2S este un acid slab și HCl un acid tare.

În grupe bazicitatea hidroxizilor crește de sus în jos. De exemplu, în grupa II*a*, $Be(OH)_2$ are caracter amfoter, $Mg(OH)_2$ este o bază slabă, $Ca(OH)_2$ o bază tare, $Sr(OH)_2$ o bază și mai tare, iar $Ba(OH)_2$ este o bază mai tare decît cele dinaintea ei.

În perioade aciditatea oxiacizilor crește de la stînga spre dreapta. De exemplu, în perioada 3 aciditatea oxiacizilor crește în sensul H_4SiO_4 (acid ortosilicic) $\rightarrow$ H_3PO_4 (acid ortofosforic) $\rightarrow$ H_2SO_4 (acid sulfuric) $\rightarrow$ $HClO_4 \cdot H_2O$ (acid percloric), iar în perioada 5 în același sens: $H_2[Sn(OH)_6]$ (acid hexahidroxistanic) $\rightarrow$ $H[Sb(OH)_6]$ (acid hexahidroxiantimonic) $\rightarrow$ $\rightarrow$ H_6TeO_6 (acid teluric) $\rightarrow$ $HIO_4 \cdot 2H_2O$ sau H_5IO_6 (acid periodic).

În grupe aciditatea oxiacizilor scade de sus în jos. De exemplu, în grupa IV*a* aciditatea oxiacizilor scade de la H_4SiO_4 la $H_2[Sn(OH)_6]$, în grupa V*a* de la H_3PO_4 la $H[Sb(OH)_6]$, în grupa VI*a* de la H_2SO_4 la H_6TeO_6 și în grupa VII*a* de la $HClO_4 \cdot H_2O$ la H_5IO_6.

Metalele tranziționale în marea lor majoritate sînt polivalente, adică se înfățișează în mai multe stări de valență. Același metal tranzițional formează pe treptele inferioare ale oxidării oxizi bazici și pe cele superioare oxizi acizi. De exemplu, oxidul de Mn(II), MnO, este bazic, trioxidul de dimangan, Mn_2O_3, este slab bazic, dioxidul de Mn(IV), MnO_2, este amfoter, trioxidul de Mn(VI) ipotetic, MnO_3 este anhidrida acidului manganic H_2MnO_4 și heptoxidul de dimangan, Mn_2O_7 este anhidrida acidului permanganic $HMnO_4$.

În grupe electropozitivitatea metalelor scade de sus în jos, variind în sens invers decît cea a metalelor din grupele principale. De exemplu, în grupa I*b* electropozitivitatea scade de la Cu la Au: $Ep_{Cu} > Ep_{Ag} >$ $> Ep_{Au}$, iar în grupa II*b* de la Zn la Hg: $Ep_{Zn} > Ep_{Cd} > Ep_{Hg}$.

4.1.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Elementele chimice manifestă pe lîngă proprietățile chimice periodice amintite mai sus și proprietăți fizice. Acestea, la rîndul lor, sînt de două feluri: *periodice* și *neperiodice*. Din prima categorie fac parte: *densitatea, volumul atomic, razele atomice, razele ionice, punctele de topire și cele de*

fierbere, energia de ionizare, spectrele optice și proprietățile magnetice, iar în categoria proprietăților neperiodice intră: *numărul atomic Z, masa atomică A* și *spectrul de raze X*.

Dintre proprietățile periodice vor fi luate în discuție numai variația razelor atomice și a razelor ionice, a energiei de ionizare, spectrele optice și proprietățile magnetice ale elementelor.

4.1.3.1. Raze atomice și raze ionice

În figura 40 este reprezentată variația razelor atomice și a razelor ionice în funcție de numărul atomic Z. Se constată că atomii metalelor alcaline și ai gazelor monoatomice Ne, Ar, Kr și Xe au razele cele mai mari și atomii metalelor tranziționale razele cele mai mici. În aceeași figură se constată că razele cationilor (r_{i^+}) sînt mai mici și razele anionilor (r_{i^-}) sînt mai mari decît cele ale atomilor (r_a) din care provin: $r_{i^+} < r_a < r_{i^-}$.

4.1.3.2. Energie de ionizare

Variația energiei de ionizare este reprezentată în figura 41. Gazele monoatomice urmate de halogeni prezintă valori maxime ale energiei de ionizare (ionizează cel mai greu), spre deosebire de metalele alcaline ale căror energii de ionizare au valori minime (ionizează cel mai ușor).

4.1.3.3. Spectre optice

Spectrele elementelor care fac parte din aceeași grupă a sistemului periodic ca, de exemplu, spectrele metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase etc. se aseamănă între ele, deosebindu-se însă de cele ale elementelor din celelalte grupe. Altfel spus spectrele optice sînt proprietăți periodice ale elementelor, deoarece se datoresc în ultimă instanță straturilor electronice exterioare ale atomilor.

4.1.3.4. Proprietăți magnetice

Orice sarcină electrică în mișcare generează un cîmp magnetic. Atomii substanțelor fiind alcătuiți din două feluri de particule, numite electroni și nuclee atomice, ambele fiind în mișcare și avînd sarcini electrice, este firesc ca substanțele să manifeste atît proprietăți magnetice datorate electronilor cît și proprietăți magnetice determinate de nucleele atomice.

Proprietățile magnetice ale substanțelor, determinate de mișcarea și sarcina electronilor în atomi, ioni sau cristale, se manifestă în ceea ce numim *diamagnetism*, *paramagnetism* și *feromagnetism*.

Substanțele diamagnetice sînt respinse într-un cîmp magnetic neomogen spre regiunea în care densitatea liniilor de forță este minimă.

Substanțele paramagnetice sînt atrase într-un cîmp magnetic neomogen în regiunea în care densitatea liniilor de forță este maximă.

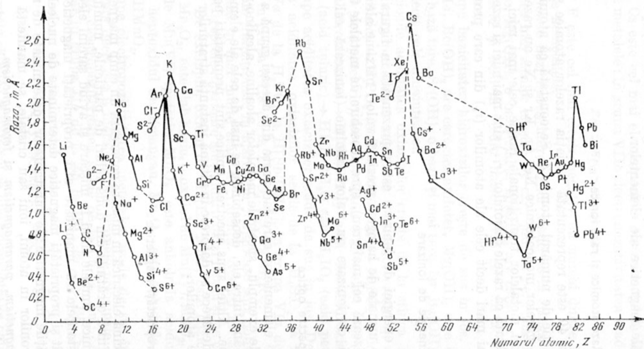


Fig. 40. Variaţia razelor atomice şi a celor ionice cu Z.

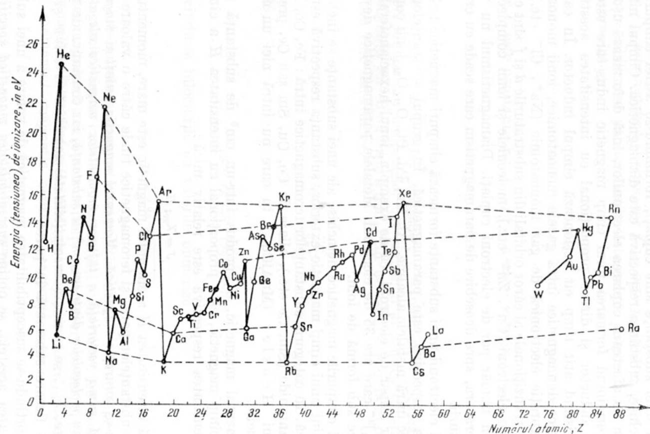


Fig. 41. Reprezentarea variaţiei energiei de ionizare cu Z.

Substanțele feromagnetice sînt atrase într-un cîmp magnetic neomogen, ca și substanțele paramagnetice, dar atracția este mult mai puternică. În timp ce dia- și paramagnetismul nu depind de intensitatea cîmpului magnetic, feromagnetismul este dependent de această intensitate.

Diamagnetismul este o proprietate a tuturor substanțelor. Cînd toți electronii unei substanțe sînt cuplați, formîndu-se astfel cîmpuri magnetice închise, substanța respectivă este diamagnetică. Cîmpul magnetic neomogen nu afectează cuplarea electronilor, însă deformează ușor orbitalii, determinînd formarea unui cîmp magnetic indus care este opus cîmpului inductor și direct proporțional cu intensitatea acestuia din urmă, existînd atît timp cît acționează cîmpul inductor. În categoria substanțelor diamagnetice intră gazele monoatomice, ionii monoatomici cu configurație electronică de gaz monoatomic (Na^+, Cl^- etc.), ionii metalelor tranziționale ai căror orbitali din substraturile *d* și *f* sînt complet ocupați cu electroni (Cu^+, Zn^{2+} etc.), moleculele și ionii complecși care conțin un număr par de electroni cuplați. Diamagnetismul nu variază cu temperatura, spre deosebire de paramagnetism care scade cu creșterea temperaturii.

Cînd electronii unei substanțe formează cîmpuri magnetice neînchise, substanța respectivă este paramagnetică. În grupul substanțelor paramagnetice intră metalele alcaline, Al, Mn, Pd, Pt, O_2, O_3, ionii complecși cu număr impar de electroni, ca de exemplu, ionul hexacianoferat (III), $[Fe(CN)_6]^{3-}$ care are 35 de electroni. Metalele paramagnetice devin diamagnetice sub formă de ioni.

Cînd cîmpurile magnetice neînchise ale unei substanțe se închid prin intermediul unui cîmp magnetic exterior, substanța respectivă este feromagnetică. În categoria substanțelor feromagnetice intră : Fe, Co, Ni, Gd și alte lantanide (Sm, Ce etc.), aliaje de Co, Cu, Sm sau Ce, precum și aliajul lui Heusler ($MnAlCu_{12}$) în care nu intră nici un element feromagnetic.

Momentul magnetic, J, produs într-un cm³ de substanță situată într-un cîmp magnetic, este proporțional cu intensitatea H a cîmpului, cînd intensitatea respectivă este relativ mică :

$$J = \chi_{vol} H. \tag{125}$$

Cînd însă intensitatea H a cîmpului magnetic este mare, momentul magnetic al substanțelor para- și feromagnetice tinde către o valoare limită, numindu-se *saturație magnetică. Momentul magnetic numit și magnetizare reprezintă suma vectorială a tuturor momentelor magnetice ale atomilor, ionilor sau moleculelor dintr-un cm³ de substanță*, iar constanta de proporționalitate, χ_{vol}, se numește *susceptibilitate magnetică de volum* și caracterizează fiecare substanță în parte.

Raportîndu-se susceptibilitatea magnetică de volum a unei substanțe la densitatea acesteia, se obține *susceptibilitatea magnetică specifică*, χ_m :

$$\chi_{vol}/d = \chi_m , \tag{126}$$

iar produsul $\chi_m M$, în care M este masa moleculară a substanței, se numește *susceptibilitate magnetică moleculară.*

Susceptibilitatea moleculară, χ_{mol} a unei substanţe paramagnetice este dată de relaţia :

$$\chi_{mol} = \chi_{dia} + \chi_{para} , \tag{127}$$

în care χ_{dia} este *negativă* şi *mică*, iar χ_{para} este *pozitivă* şi *mare*.

Susceptibilitatea paramagnetică este invers proporţională cu temperatura absolută :

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} , \tag{128}$$

în care C este constanta lui Curie a cărei valoare este :

$$C = \frac{N\mu^2}{3k} , \tag{129}$$

în care N este numărul lui *Avogadro* ; μ — momentul paramagnetic al atomilor, ionilor sau moleculelor care intră în alcătuirea substanţei, iar k — constanta lui Boltzmann. Prin urmare, susceptibilitatea paramagnetică este dată de relaţia :

$$\chi_{para} = \frac{N\mu^2}{3kT} , \tag{130}$$

de unde

$$\mu = \sqrt{3\,k/N} \cdot \sqrt{\chi_{para} T} , \tag{131}$$

sau făcîndu-se înlocuirile cu valorile numerice :

$$\mu = 2{,}84 \sqrt{\chi_{para}\ T} . \tag{132}$$

La substanţele feromagnetice saturaţia magnetică se stabileşte într-un cîmp magnetic chiar în cazul unei intensităţi relativ mici. De aceea susceptibilitatea magnetică a acestor substanţe nu este o constantă, ci este invers proporţională cu intensitatea H a cîmpului magnetic. Astfel, insemnîndu-se cu J_∞ momentul magnetic constant, se poate scrie :

$$\chi = \frac{J_\infty}{H} = \frac{const.}{H} . \tag{133}$$

Susceptibilitatea substanţelor feromagnetice scade cu temperatura, ca şi susceptibilitatea paramagnetică, însă în timp ce în cazul substanţelor paramagnetice susceptibilitatea scade continuu cu creşterea temperaturii,

la substanțele feromagnetice se produce o scădere bruscă în punctul *Curie* (fig. 42, *b*). Deasupra acestui punct substanțele feromagnetice devin paramagnetice și redevin feromagnetice dedesubtul acestuia. De aceea multe materiale feromagnetice situate într-un cîmp magnetic sub punctul Curie, își mențin magnetizarea și după înlăturarea cîmpului, adică devin *magneți permanenți*. Prin încălzirea lor deasupra punctului Curie, magneții permanenți se demagnetizează. După răcire aceștia pot fi remagnetizați sub acțiunea unui cîmp magnetic. Punctul Curie este 769° la Fe, 1 120° la Co, 360° la Ni și 16° la Gd.

Antiferomagnetismul se aseamănă cu feromagnetismul, deoarece întocmai după cum substanțele feromagnetice devin paramagnetice deasupra

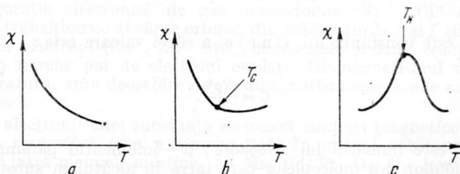


Fig. 42. Variația susceptibilității magnetice în funcție de temperatură :

a – substanțe paramagnetice; *b* – substanțe feromagnetice; *c* – substanțe antiferomagnetice; T_C – punctul Curie; T_N – punctul Néel.

punctului Curie, tot astfel și substanțele antiferomagnetice devin paramagnetice deasupra punctului Néel (fig. 42, *c*). Substanțele antiferomagnetice (Cr, MnF_2, FeS, Fe_3O_4 și *feritele*, adică acei compuși de forma $M^{II}Fe_2O_4$, în care M^{II} este Ni, Mn, Co sau Cu, se deosebesc radical de cele feromagnetice, deoarece susceptibilitatea lor magnetică crește cu temperatura sub punctul Néel, în timp ce susceptibilitatea magnetică a substanțelor feromagnetice scade brusc în punctul Curie. În categoria feritelor utilizate la confecționarea benzilor de magnetofon și a memoriei magnetice a mașinilor electronice de calcul intră și Fe_3O_4 a cărui formulă adevărată este $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2(O^{2-})_4$.

4.1.3.5. Proprietăți neperiodice

Conform celor amintite mai înainte în grupul acestor proprietăți intră numărul atomic Z, masa atomică A și spectrele de raze X.

Numerele atomice variază neperiodic, crescînd cu cîte o unitate de la H la elementul transuranian numit *hahniu* cu $Z=105$, obținut în 1950 de fizicianul atomist american Albert Ghiorso și colaboratorii săi în Laboratorul Lawrence al Universității Berkeley din S. U. A., cu prilejul bombardării transuranianului numit californiu cu nuclee atomice de azot. În 1971 a fost semnalat un nou transuranian cu $Z = 112$, care ar fi omologul superior al mercurului, adică EkaHg, dar al cărui nume n-a fost definitivat încă. În 1974 a fost descoperit și transuranianul cu numărul atomic $Z=106$.

Spectrele de raze X ale elementelor cu $Z > 10$, conform legii lui H. G. J. Moseley, depinzînd numai de numerele lor atomice, după cum se poate constata din relația (59), variază tot neperiodic ca și numerele atomice respective.

4.1.3.6. Însemnătatea sistemului periodic pentru dezvoltarea chimiei

Sistemul periodic are o mare însemnătate, deoarece a contribuit atît la înțelegerea metodei dialectice materialiste cît și la dezvoltarea chimiei. Sistemul periodic oglindește legile materialismului dialectic : legea *trecerii cantității în calitate, a unității și luptei contrariilor* și cea a *negării negației*, pe care D. I. Mendeleev nu le cunoscuse la data întocmirii sistemului său.

Legea trecerii cantității în calitate se manifestă în perioade la trecerea de la un element la altul. Cînd numărul atomic crește cu o unitate, are loc saltul calitativ de la un element la altul. De exemplu, în perioada 2 care începe cu Li și se termină cu Ne, caracterul metalic scade treptat de la un element la altul în favoarea celui nemetalic, pînă la F care are caracterul nemetalic cel mai pronunțat dintre toate elementele perioadei deci și dintre toate elementele sistemului. Trecerea de la F la Na din perioada 3 se face prin intermediul gazului monoatomic numit Ne. Deși Li și Na fac parte din grupa I*a*, atomul de Na, avînd un nivel superior de organizare, are un strat electronic mai mult decît atomul de Li.

Legea unității și luptei contrariilor este oglindită de orice atom prin unitatea și lupta celor două contrarii care se condiționează și se exclud reciproc : sarcina electrică pozitivă nucleară și cea negativă a învelișului electronic. Această lege este reflectată și de perioadele sistemului cu excepția primei și ultimei perioade. Astfel, perioadele 2, 3, 4, 5 și 6 încep cu metalele alcaline Li, Na, K, Rb și respectiv Cs, terminîndu-se cu gazele monoatomice Ne, Ar, Kr, Xe și respectiv Rn. Caracterul contradictoriu al elementelor din aceeași perioadă se manifestă și în proprietățile contradictorii ale oxizilor și hidroxizilor lor. De exemplu, caracterul bazic al oxizilor elementelor din perioada 3 scade în favoarea celui acid de la stînga spre dreapta : $Na_2O \rightarrow MgO \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow P_4O_{10} \rightarrow SO_3 \rightarrow$ $\rightarrow Cl_2O_7$, iar caracterul bazic al hidroxizilor scade în același sens : $NaOH \rightarrow$ $Mg(OH)_2 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow H_2SiO_4 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow HClO_4 \cdot H_2O$, în favoarea celui acid.

Legea negării negației este reflectată în fiecare perioadă, proprietățile metalice fiind negate de la stînga spre dreapta de cele nemetalice și de jos în sus în grupele principale (*a*). De exemplu, gazele monoatomice Ne, Ar, Kr, Xe și Rn neagă proprietățile nemetalice ale halogenilor F, Cl, Br, I și At situați în sistemul periodic înaintea lor, reprezentînd negațiile acestora. Metalele alcaline Na, K, Rb, Cs și Fr negînd proprietățile gazelor monoatomice dinaintea lor, reprezintă negațiile acestora, adică negațiile negațiilor.

Cu ajutorul sistemului său periodic D. I. Mendeleev a prevăzut existența unor elemente noi, necunoscute la data cînd și-a întocmit sistemul și a făcut unele corecțiuni fundamentale privind valența și masa atomică a unor elemente.

5

STRUCTURA MOLECULELOR

O moleculă este partea cea mai mică dintr-o substanță care există în stare liberă, dispersată fie într-un gaz, fie într-un solvent nepolar.

După numărul atomilor componenți moleculele sînt: *diatomice* (H_2, N_2, O_2, Cl_2, HCl, CO etc.), *triatomice*, (O_3, H_2O, H_2S, CO_2, CS_2, COS etc.), *tetraatomice* (P_4, NH_3, AsH_3, SbH_3, SO_3, CrO_3 etc.), *pentaatomice* (CH_4, CCl_4, SiF_4, $SiCl_4$, N_2O_3 etc.) ş.a.m.d.

Cînd numărul atomilor din molecule este foarte mare, incomparabil mai mare decît în cazurile exemplificate mai sus, moleculele respective se numesc *macromolecule*. Din categoria substanțelor macromoleculare fac parte, de exemplu: P roşu, P violet şi P negru, a căror formulă este P_x, precum şi amidonul şi celuloza, reprezentate prin formula $(C_6H_{10}O_5)_n$, în care indicele de *polimerizare* x şi respectiv indicele de *policondensare* n au valori necunoscute încă.

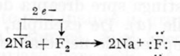
5.1. LEGĂTURI CHIMICE

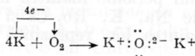
Între atomii din molecule se manifestă ceea ce numim *legături chimice*. După energia lor exprimată în kcal/mol legăturile chimice sînt de trei feluri: *puternice*, *slabe* şi *foarte slabe*.

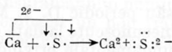
Din grupul legăturilor chimice puternice fac parte legăturile *ionice* şi cele *covalente*, a căror energie este de 20—200 kcal/mol. În categoria legăturilor chimice slabe sînt incluse legăturile de hidrogen, a căror energie este de 2—8 kcal/mol, iar din grupul legăturilor chimice foarte slabe fac parte legăturile prin forțe van der Waals, a căror energie este de 0,02—2 kcal/mol.

5.1.1. LEGĂTURA IONICĂ

Această legătură chimică este, de fapt, o atracție electrostatică, exercitată între ioni încărcați cu sarcini electrice opuse, şi de aceea se mai numeşte *electrovalență*. De exemplu, formarea fluorurii de sodiu, a oxidului de potasiu şi a sulfurii de calciu are loc prin transfer de electroni de la atomii de metale la cei de nemetale:







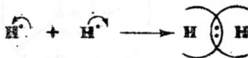
Sărurile în marea lor majoritate, precum şi oxizii şi bazele metalelor din grupe I*a* şi II*a* sînt *compuşi ionici*. Astfel de compuşi sînt cristalizaţi, se topesc şi fierb la temperaturi relativ ridicate, datorită atracţiilor electrostatice puternice care se manifestă între ionii cristalelor respective. Cristalele ionice deşi sînt *dielectrice*, adică rele conducătoare de curent electric, totuşi în stare topită sau în stare dizolvată sînt bune conducătoare prin intermediul ionilor eliberaţi din cristale în cursul acestor fenomene fizice. De aceea compuşii ionici se mai numesc *electroliţi*. Pe cale spectrală s-a dovedit că aceşti compuşi sînt formaţi chiar în stare gazoasă din perechi de ioni încărcaţi cu sarcini electrice opuse şi nu din molecule. Existenţa ionilor în cristalele ionice a fost dovedită de P. Debye cu ajutorul razelor X.

În teoria electronică a legăturii ionice, elaborată în 1916 în mod independent de W. Kossel şi G. N. Lewis, se susţine că în alcătuirea compuşilor ionici intră ioni monoatomici încărcaţi cu sarcini electrice opuse care se atrag reciproc.

5.1.2. LEGĂTURA COVALENTĂ

Teoria electronică a legăturii covalente, elaborată de G. N. Lewis în 1916, a fost dezvoltată de I. Langmuir în 1919 şi de G. N. Lewis în 1923. Teoria mecanic-cuantică a legăturii covalente, elaborată de W. Heitler şi F. London în 1927, a fost dezvoltată în anii 1929—1931 pe de o parte de L. Pauling şi J. C. Slater şi pe de altă parte de F. Hund, E. Hückel şi R. S. Mulliken.

Potrivit teoriei electronice a legăturii covalente, o moleculă de dihidrogen, H_2, de exemplu, ia naştere din doi atomi ai căror electroni au spin opus (⇅). Fiecare dintre atomii respectivi îşi pune în comun cei doi electroni cu spin opus, formîndu-se astfel dubletul heliului:



Molecula de dihidrogen rezultă şi din interacţiunea unei molecule-ion H_2^+ cu un electron. Molecula-ion H_2^+ (fig. 43) ia naştere, la rîndul ei, cînd un proton liber se apropie de un atom de H la o distanţă mai mică decît diametrul orbitei electronice. Electronul atomului de H, fiind atras cu aceeaşi forţă de ambii protoni, descrie în jurul lor o traiectorie *bilobată*, numită *lemniscată*, care este asemănătoare oricărui orbital din substratul *2p*.

Formarea unei molecule de dihidrogen în cursul interacţiunii unei molecule-ion H_2^+ cu un electron este reprezentată în figura 44.

Molecula de dihidrogen este alcătuită din doi protoni şi doi electroni şi nu din doi atomi de H, deoarece în cursul interacţiunii atomii îşi pierd individualitatea prin hibridizarea orbitalilor lor. Deoarece între

atomii liberi și moleculele formate nu se constată existența vreunor stări intermediare, s-a conchis că proprietățile atomilor care interacționează se schimbă prin salt, adică în mod brusc.



Fig. 43. Reprezentarea schematică a moleculei-ion H_2^+.

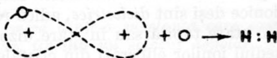
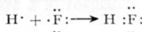
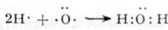
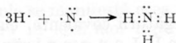


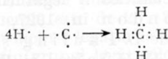
Fig. 44. Formarea moleculei H_2 într-o moleculă-ion de H (H_2^+) și un electron.

Legături covalente există și în cazul moleculelor care sînt alcătuite din două grupări identice ca, de exemplu, HO—OH, CH_3—CH_3, C_2H_5—C_2H_5, precum și între atomi de diferite nemetale. Formarea moleculelor de acid fluorhidric, apă, amoniac și metan se reprezintă astfel:



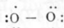






Legăturile covalente se reprezintă de obicei prin linii de valență: H—H, Cl—Cl, H—O—H, CH_2=CH_2, :N≡N:, HC≡CH etc.

Oxigenul molecular (dioxigenul) fiind paramagnetic, atomii din moleculele acestuia sînt uniți printr-o legătură covalentă simplă, avînd doi electroni necuplați:

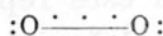


și nu printr-o legătură dublă, cu toți electronii din moleculă cuplați



cum era considerat în trecut, cînd dioxigenul ar fi trebuit să fie diamagnetic.

Linus Pauling susține că cei 12 electroni din molecula de dioxigen sînt distribuiți și astfel:

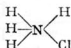


adică atomii din molecula acestui element ar fi uniți printr-o legătură covalentă simplă și două *legături trielectronice*.

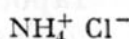
Legăturile covalente sînt rigide şi orientate în spaţiu. Datorită rigidităţii acestor legături distanţele interatomice nu se schimbă la trecerea substanţelor respective dintr-o stare de agregare în alta.

5.1.2.1. Regula covalenţei maxime

Această regulă a fost formulată de N. V. Sidgwick şi se enunţă astfel: *hidrogenul formează o legătură covalentă; elementele din perioada 2 formează cel mult patru legături covalente; elementele din perioada 3 şi din perioada 4 pînă la brom formează cel mult şase legături covalente, iar celelalte elemente cu numere atomice superioare formează cel mult opt legături covalente.* Drept urmare, regula octetului se aplică în mod riguros numai elementelor din perioada 2, numărul maxim de electroni în stratul L al atomilor de B, C, N şi O fiind 8. De aceea formula clorurii de amoniu, de exemplu, nu trebuie scrisă ca în trecut:



în care azotul era considerat pentacovalent. Atomul de N fiind tetracovalent şi avînd şi o valenţă ionică pozitivă, formula acestei sări trebuie scrisă numai astfel:


$NH_4^+ Cl^-$

5.1.2.2. Orbitali moleculari

Cînd doi atomi de H, A şi B, sînt depărtaţi între ei, funcţiile lor de undă ψ_A şi ψ_B îşi menţin individualitatea. Dacă însă atomii respectivi se apropie unul de altul pînă la distanţă anumită, protonul atomului A atrage şi electronul atomului B, iar protonul atomului B atrage şi electronul atomului A. Datorită celor două atracţii reciproce orbitalii atomici

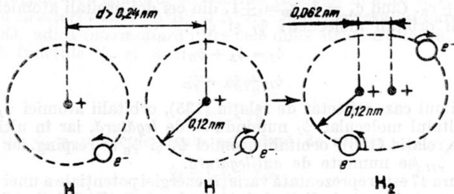


Fig. 45. Reprezentarea grafică a întrepătrunderii atomilor de H în molecula H_2.

se întrepătrund şi, în locul funcţiilor de undă ψ_A şi ψ_B, ia naştere orbitalul molecular ψ_{AB}. În timp ce în fiecare orbital există un proton şi un electron, în orbitalul molecular se află doi protoni şi doi electroni cu spin opus. Diametrul moleculei de dihidrogen, de exemplu, este mai mic decît suma diametrelor atomilor liberi. În figura 45 sînt reprezentaţi doi atomi de H,

a căror distanță dintre protoni $d > 0,24$ nm și o moleculă de dihidrogen în care distanța dintre protonii atomilor combinați este numai de 0,062 nm, ceea ce scoate în evidență întrepătrunderea atomilor respectivi. Energia orbitalului molecular este mai mică decît suma energiilor orbitalilor atomici în stare liberă și de aceea stabilitatea moleculei de dihidrogen este mai mare decît cea a fiecăruia dintre atomii din care este alcătuită.

Orbitalul unei molecule diatomice AB este dat de relația:

$$\psi_{AB} = c_A \psi_A + c_B \psi_B. \quad (134)$$

în care c_A și c_B sînt *parametri variabili*, datorită cărora energia funcției ψ_{AB} se menține la o valoare minimă. Altfel spus orbitalul molecular ψ_{AB} este reprezentat de *combinația liniară a orbitalilor atomici*, *L.C.A.O.*, în care literele respective sînt inițialele cuvintelor englezești: *Linear Combination of Atomic Orbitals*.

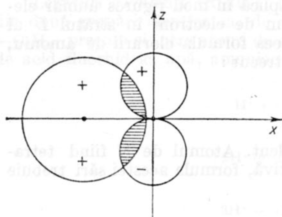


Fig. 46. Întrepătrunderea orbitalilor 2s și $2p_z$.

În figura 46 este reprezentată întrepătrunderea orbitalilor 2s și $2p_z$. Axa dintre protoni fiind axa x-ilor, ψ_A este un orbital 2s și ψ_B un orbital $2p_z$. Orbitalul 2s este simetric în raport cu axa x-ilor, deoarece are același semn (+) deasupra și dedesubtul axei amintite, în timp ce orbitalul $2p_z$ avînd semne opuse (+ și –) în ambii lobi, este nesimetric.

Întrepătrunderea orbitalilor 2s și 2p este nulă, deoarece întrepătrunderile reprezentate prin părțile hașurate, fiind egale și de semn contrar, se anulează.

Cînd molecula este alcătuită din doi orbitali atomici identici: $c_A^2 = c_B^2$ sau $c_A = \pm c_B$. Cînd $c_A = 1$, $c_B = \pm 1$, din cei doi orbitali atomici ψ_A și ψ_B rezultă doi orbitali moleculari ψ_I și ψ_{II}:

$$\psi_I = \psi_A + \psi_B; \quad (135)$$

$$\psi_{II} = \psi_A - \psi_B \quad (136)$$

În primul caz, reflectat de relația (135), orbitalii atomici ψ_A și ψ_B se atrag, orbitalul molecular ψ_I numindu-se de *legătură*, iar în ultimul caz, oglindit de relația (136), orbitalii atomici ψ_A și ψ_B se resping, iar orbitalul molecular ψ_{II} se numește de *antilegătură*.

În figura 47 este reprezentată variația energiei potențiale a unei molecule de dihidrogen în funcție de distanța internucleară. Curba inferioară σ_I reprezintă *starea de legătură* și curba superioară σ_{II} *starea de antilegătură*. Curba σ_I are un *minim*, în care distanța internucleară este minimă (0,074 nm), fiind corespunzătoare moleculei în stare fundamentală. Cînd distanța internucleară scade, energia moleculei de dihidrogen crește, ramura curbei σ_I fiind aproape paralelă cu axa y-lor. Dacă distanța internucleară crește, energia moleculei respective se mărește, de asemenea. În figura 48 sînt reprezentați orbitalul de legătură și cel de antilegătură.

Orbitalii σ sînt acei orbitali moleculari, simetrici față de axa x-ilor, rezultați prin întrepătrunderea a doi orbitali s sau a doi orbitali p_x, iar orbitalii π sînt acei orbitali moleculari, nesimetrici față de axa x-ilor, rezultați prin întrepătrunderea a doi orbitali p_z.

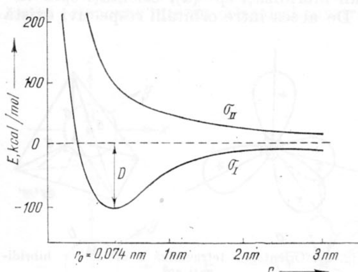


Fig. 47. Reprezentarea variației energiei potențiale a moleculei H_2 în funcție de distanța internucleară: σ_I – curba stării de legătură; σ_{II} – curba stării de antilegătură; D – energie de disociere.

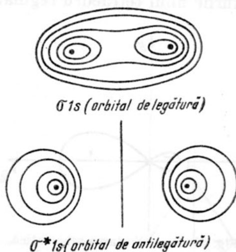


Fig. 48. Reprezentarea orbitalului de legătură și a celui de antilegătură din molecula H_2. Curbele reprezintă secțiuni prin suprafețe de densitate electronică ψ^2 constantă din jurul nucleelor atomice.

5.1.2.3. Hibridizare

Cînd se formează o legătură covalentă între doi atomi de hidrogen A și B, electronul I al atomului A nu se mai deosebește de electronul II al atomului B, adică are loc așa-zisa „degenerare prin schimb". Acest fapt se reprezintă cu ajutorul *structurilor canonice* numite și *structuri de valență* sau *structuri limită*: A^IB^{II} și $A^{II}B^I$. Molecula rezultată are o structură *hibridă*, adică *intermediară* între cele două structuri limită, cărora le corespund funcțiile ψ_1 și ψ_2:

$$\psi_1 = \psi_A^I \psi_B^{II} \tag{137}$$

$$\psi_2 = \psi_A^{II} \psi_B^I . \tag{138}$$

Funcția ψ_0 a moleculei reale este dată de relația:

$$\psi_0 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 . \tag{139}$$

Molecula de dihidrogen are două stări electronice: *o stare de legătură*, săracă în energie, și *o stare de antilegătură*, bogată în energie.

În 3.6 s-a amintit că la atomul de C în stare excitată un electron din orbitalul 2s trece într-un orbital 2p, astfel încît în stratul electronic L există patru electroni necuplați (v. fig. 27).

În această stare atomul de C are în stratul L un singur electron de valență în orbitalul 2s și trei electroni de valență, situați în orbitalii $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$ din substratul 2p care sînt echivalenți între ei și sînt îndrep-

taţi de-a lungul celor trei axe de coordonate dreptunghiulare. Prin hibridizarea orbitalului $2s$ cu cei trei orbitali $2p$ se formează patru orbitali hibridizaţi identici, cu energie egală.

În figura 49 este reprezentat un orbital hibridizat sp^3 şi în figura 50 sînt reprezentaţi cei patru orbitali hibridizaţi sp^3 (*a*), orientaţi spre vîrfurile unui tetraedru regulat (*b*). De aceea între orbitalii respectivi există

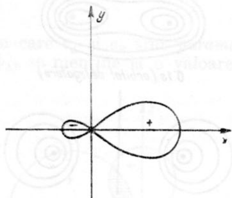
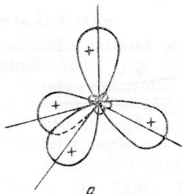


Fig. 49. Reprezentarea schematică a unui orbital hibridizat sp^3.



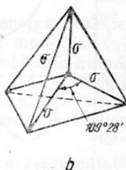


Fig. 50. Orientarea tetraedrică a orbitalilor hibridizaţi sp^3.

unghiuri egale de 109°28′, orbitalii amintiţi fiind uniţi între ei prin legături σ, a căror simetrie de rotaţie este perfectă. Cele patru unghiuri fiind egale, hibridizarea sp^3 se numeşte *tetragonală*. Acest tip de hibridizare caracterizează compuşii elementelor din perioada 2 ca, de exemplu, compuşii saturaţi ai carbonului, ionul de borohidrură, BH_4^-, ionul de amoniu, NH_4^+ etc.

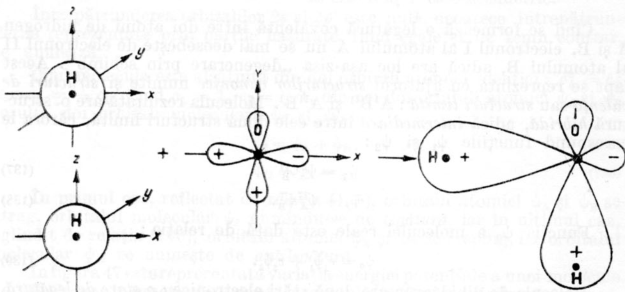


Fig. 51. Reprezentarea schematică a întrepătrunderii orbitalilor $1s$ ai celor doi atomi de H cu orbitalii $2p_x$ şi $2p_y$ ai atomului de O în molecula H_2O.

La moleculele apei şi amoniacului, cu două perechi şi respectiv o pereche de electroni neparticipanţi şi cu unghiuri de valenţă (104,5°, respectiv 108°), apropiate de 109°28′, legăturile O —H şi N —H sînt puternic hibridizate.

În figura 51 este reprezentată întrepătrunderea orbitalilor $1s$ ai celor doi atomi de H cu orbitalii $2p_x$ şi $2p_y$ ai atomului de O.

În figura 52 este reprezentată întrepătrunderea orbitalilor $1s$ ai celor trei atomi de H cu orbitalii $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$ ai atomului de N în molecula amoniacului.

Cînd borul reacționează la cald cu clorul pentru formarea triclorurii de bor BCl_3, în atomul de B $(1s^2)$ $(2s^2)$ $(2p^1)$ un electron al orbitalului $2s$ este promovat într-un orbital al substratului $2p$ (fig. 53, *a*), formîndu-se

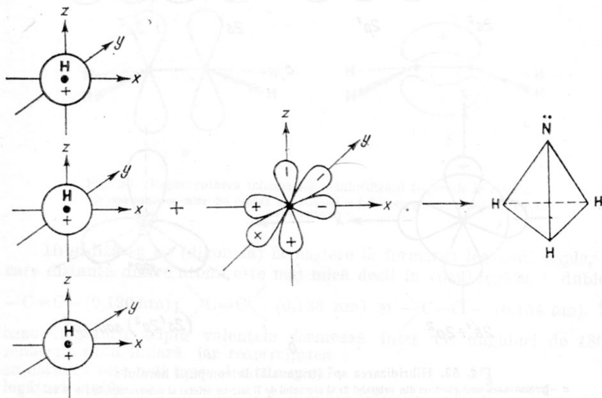


Fig. 52. Reprezentarea întrepătrunderii orbitalilor $1s$ ai celor trei atomi de H cu orbitalii $2p_x$, $2p_y$ și $2p_z$ ai atomului de N în molecula NH_3.

trei orbitali hibridizați sp^2 (fig. 53, *b*), dintre care unul este orbitalul $2s$, iar ceilalți sînt orbitalii $2p_x$ și $2p_y$. Hibridizarea sp^2 se mai numește și *trigonală*, deoarece între cei trei orbitali hibridizați există unghiuri egale de 120°. În figura 54 sînt reprezentați cei trei orbitali σ hibridizați și orbitalul $2p_z$ nehibridizat și perpendicular pe planul celor dintîi.

Radicalii liberi ca, de exemplu, radicalul metil, $\cdot CH_3$, manifestă, de asemenea, hibridizare trigonală. În figura 55 este reprezentat radicalul metil în care electronul său necuplat există în orbitalul $2p_z$.

Hibridizarea trigonală se manifestă și la atomii uniți între ei printr-o legătură dublă ca, de exemplu, în molecula de etilenă. Legătura dublă ia naștere între doi atomi de C care manifestă hibridizare sp^2. Cînd distanța dintre cei doi atomi de C este mai mare decît cea din molecula etilenei, electronii sînt repartizați ca în figura 56, *a*.

Cînd însă distanța dintre cei doi atomi de C corespunde celei din molecula de etilenă, cei doi orbitali $2p_z$ se întrepătrund, luînd naștere doi orbitali moleculari comuni ambilor atomi : un orbital de legătură a cărui

energie este joasă, reprezentat în figura 56, *b* şi un orbital de antilegătură, a cărui energie este înaltă, care însă nu este reprezentat în figura amintită mai sus, pentru a-i menţine claritatea.

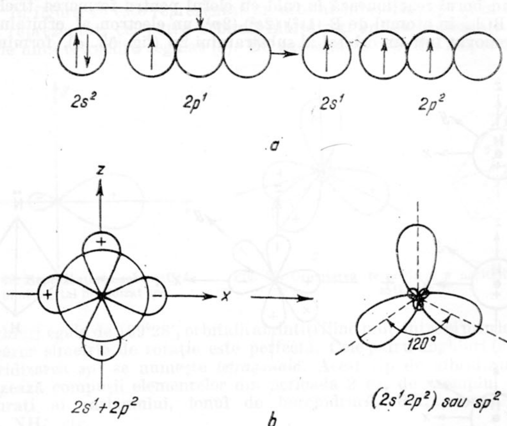


Fig. 53. Hibridizarea sp^2 (trigonală) la compuşii borului: *a* – promovarea unui electron din orbitalul 2*s* al atomului de B într-un orbital al substratului 2*p*; *b* – coplanaritatea celor trei orbitali hibridizaţi sp^2 şi unghiul de 120° dintre ei.

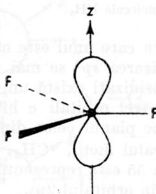


Fig. 54. Cei trei orbitali σ şi orbitalul $2p_z$ nehibridizat şi perpendicular pe planul celor trei orbitali hibridizaţi în molecula de BF_3.

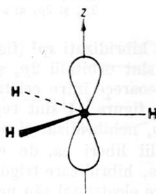


Fig. 55. Cei trei orbitali σ hibridizaţi din radicalul $\cdot CH_3$ şi orbitalul $2p_z$ în care există un electron necuplat.

În figura 57 este reprezentată perpendicularitatea planului orbitalului molecular π pe planul celor cinci legături σ din molecula etilenei. Deosebirea dintre legătura π şi cele cinci legături σ se datoreşte şi energiei legăturilor chimice. Astfel, în timp ce energia legăturii simple este de 81 kcal/

mol, energia legăturii duble este de 146 kcal/mol. Aceasta înseamnă că energia legăturii π este egală cu diferența (146 kcal/mol − 81 kcal/mol), ceea ce reprezintă 65 kcal/mol. Astfel se explică marea mobilitate a electronilor π față de electronii σ.

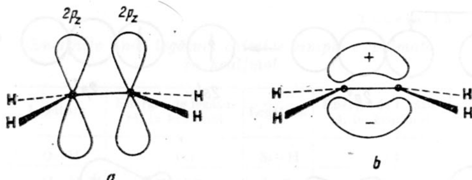


Fig. 56. Reprezentarea schematică a hibridizării trigonale la etilenă : *a* – întrepătrunderea celor doi orbitali $2p_z$ deasupra și dedesubtul planului moleculei ; *b* – formarea legăturii π.

Hibridizarea *sp* (digonală) ia naștere la formarea legăturii triple, în care distanța dintre atomi este mai mică decît în cazul legăturii duble : $-C{\equiv}C-$ (0,120 nm) ; $\rangle C{=}C\langle$ (0,133 nm) și $-\!\!\rangle C{-}C\langle\!\!-$ (0,154 nm). În cazul legăturii triple valențele formează între ele unghiuri de 180°, molecula fiind liniară, iar reactivitatea sa chimică este mai mare decît în cazul legăturii duble.

În figura 58, *a* este reprezentată promovarea unui electron din orbitalul 2*s* într-un orbital al substratului 2*p*, iar în figura 58, *b* și figura 58, *c* este reprezentată hibridizarea digonală.

În figura 59 sînt reprezentați orbitalii hibridizați *sp* ai celor doi atomi de C în starea care precede formarea legăturii triple.

În figura 60 este reprezentată perpendicularitatea planelor celor două legături π din molecula acetilenei.

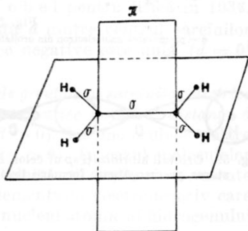


Fig. 57. Planul orbitalului molecular π, perpendicular pe planul celor cinci legături σ din molecula etilenei.

5.1.2.3.1. Energie de legătură. *Energia necesară ruperii legăturilor dintre atomii din care este alcătuită orice moleculă se numește energie de legătură.* Această energie se măsoară pe cale termochimică sau pe cale spectroscopică și se exprimă în kcal/mol. Energia de legătură a moleculei de apă fiind în cifre rotunjite de 222 kcal/mol, energia legăturii O—H este de 111 kcal/mol, fiind de două ori mai mică decît cea precedentă, ținîndu-se seama de faptul că legăturile O—H din molecula apei sînt egale

între ele. Tabela 15 cuprinde valorile energiilor unor legături simple exprimate în kcal/mol.

5.1.2.3.2. **Legături nepolare și legături polare.** *O moleculă este nepolară cînd are un singur centru de greutate atît pentru sarcinile electrice pozitive cît și pentru cele electrice negative.* De exemplu, moleculele H_2, O_2, N_2, F_2,

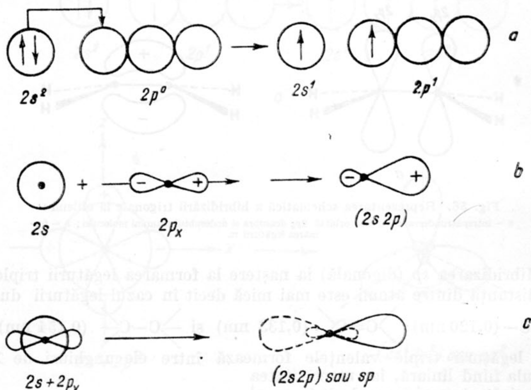


Fig. 58. Hibridizare *sp*:
a – promovarea unui electron din orbitalul 2*s* în orbitalul 2*p* al substratului 2*p*; *b* și *c* – hibridizarea *sp* (digonală).

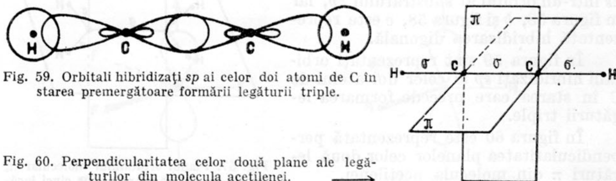


Fig. 59. Orbitali hibridizați *sp* ai celor doi atomi de C în starea premergătoare formării legăturii triple.

Fig. 60. Perpendicularitatea celor două plane ale legăturilor din molecula acetilenei.

Cl_2, Br_2 și I_2 sînt nepolare, deoarece sînt alcătuite fiecare în parte din cîte doi atomi identici, astfel încît electronii legăturii covalente sînt atrași deopotrivă de ambele nuclee atomice ale moleculelor exemplificate mai sus.

Momentul electric, numit și moment de dipol sau dipolmoment, se reprezintă prin litera μ *și este produsul* ed:

$$\mu = ed, \qquad (140)$$

în care *e* este sarcina electrică elementară şi *d* distanţa dintre centrul de greutate al sarcinilor electrice pozitive şi cel al sarcinilor electrice negative.

Unitatea de măsură a momentului de dipol se numeşte *debye*, se reprezintă prin litera D şi este egală cu 10^{-10} franklini·10^{-8} cm $= 10^{-10}$ franklini·cm. Această unitate a fost numită astfel în onoarea fizicianului

Tabela 15

Energiile unor legături chimice simple exprimate în kcal/mol

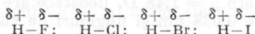
Legătura	Energia de legătură, în kcal/mol	Legătura	Energia de legătură, în kcal/mol.
O–H	111	Si–H	70,4
H–H	104,2	C–S	62
H–Cl	103,2	Cl–Cl	58
C–H	99	S–S	51
N–H	93,4	Si–Si	42,2
Si–O	88,2	N–N	38,4
C–C	83,1	O–O	33,2

olandez P e t e r D e b y e care a creat noţiunea de moment electric. Pentru lucrările sale privind electroliţii tari şi cercetarea cristalelor cu ajutorul razelor X i s-a acordat premiul N o b e l pentru fizică în 1936.

Deoarece în moleculele nepolare distanţa *d* dintre centrul sarcinilor electrice pozitive şi cel al sarcinilor electrice negative este nulă ($d = 0$) momentul lor de dipol este nul ($\mu = 0$).

O moleculă este polară cînd are un centru de greutate al sarcinilor electrice pozitive şi un centru de greutate al sarcinilor electrice negative, distanţa d dintre centre fiind mai mare decît zero ($d > 0$). La moleculele polare valorile momentelor de dipol sînt pozitive ($\mu > 0$). În cazul moleculelor polare diatomice (HF, HCl, HBr, HI etc.) electronii legăturii covalente sînt atraşi mai mult de nucleul atomic al elementului electronegativ care are mai multe sarcini electrice pozitive decît nucleul atomic al hidrogenului care are numai una.

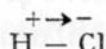
Atomii dintr-o moleculă polară au sarcini electrice *fracţionare* care sînt mai mici decît sarcina electrică elementară. Astfel de sarcini se reprezintă în formule deasupra simbolurilor chimice prin $\delta+$ şi $\delta-$. De exemplu, în cazul hidracizilor halogenilor sarcinile respective se reprezintă astfel:



$$\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{F};\quad \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Cl};\quad \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{Br};\quad \overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{I}$$

Existenţa momentului de dipol se datoreşte tocmai acestor sarcini electrice fracţionare. Momentul de dipol fiind un *vector* se reprezintă

printr-o săgeată, îndreptată de la polul (+) la polul (−) al moleculei polare :



Faptul că sarcinile electrice fracționare sînt mai mici decît sarcina electrică elementară s-a demonstrat prin măsurarea cu ajutorul spectrului în infraroșu a distanței interatomice (0,127 nm) în molecula polară de HCl. Presupunîndu-se că molecula de HCl gazos ar fi alcătuită din ioni, momentul său de dipol ar trebui să fie $4{,}8\cdot10^{-10}$ franklini$\cdot1{,}27\cdot10^{-8}$ cm $=6{,}096\cdot10^{-18}$ franklini·cm $=$ $=6{,}096$ D în loc de 1,08 D, adică de aproape șase ori mai mare decît este de fapt. Prin extindere se poate afirma că atomii din moleculele polare sînt uniți prin legături covalente *polarizate.*

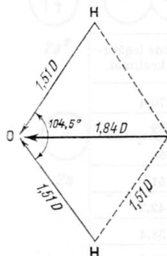


Fig. 61. Momentul electric al moleculei de apă ca rezultantă a momentelor electrice ale legăturilor O−H.

Momentul electric al unei molecule poliatomice este suma vectorială, adică rezultanta tuturor momentelor electrice ale legăturilor sale covalente. De exemplu, momentul electric al moleculei de apă este egal cu suma vectorială (1,84 D) a momentelor electrice (1,51 D) ale celor două legături O −H (fig. 61).

Momentul electric al unei molecule este determinat și de simetria acesteia. De exemplu, momentele electrice ale moleculelor de CO_2, CS_2, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 etc. sînt nule, deoarece moleculele respective fiind liniare, momentele electrice ale legăturilor covalente polarizate C = O, C = S, Hg − Cl, Hg − Br, Hg − I etc. se anulează.

Molecule ca, de exemplu, cele ale apei, ozonului, dioxidului de sulf și amoniacului, au momente electrice pozitive ($\mu > 0$), ceea ce confirmă forma lor angulară (H_2O, O_3 și SO_2) sau piramidală (NH_3) (fig. 62).

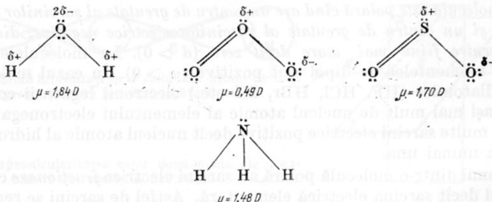


Fig. 62. Reprezentarea schematică a moleculelor polare ale apei, ozonului, dioxidului de sulf și amoniacului.

Molecula amoniacului are $\mu = 1{,}48$ D, deoarece are forma unei piramide turtite cu înălțimea de 0,038 nm și unghiuri de valență de 107°.

Electronegativitatea micșorîndu-se în grupele principale ale sistemului periodic de sus în jos, momentul electric al combinațiilor chimice ale elementelor respective descrește în același sens (tab. 16).

Moleculele polare, avînd sarcini electrice fracționare, își exercită influența asupra ionilor și mai puțin asupra altor molecule polare. În cursul fenomenului numit solvatare moleculele solvenților polari se polarizează în jurul ionilor, stabilindu-se astfel *legături ioni-dipoli* ca, de exemplu, legăturile dintre ionii Na^+ sau ionii Cl și moleculele apei: $Na^+ \cdot 8H_2O$ și $Cl^- \cdot 4H_2O$.

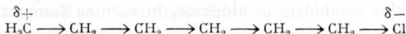
Proprietățile magnetice ale ionilor, moleculelor, atomilor și radicalilor liberi se datoresc numărului par sau impar al electronilor din stratul lor electronic exterior. Astfel, ionii elementelor din grupele principale ale sistemului periodic (Na^+, Mg^{2+}, O^{2-}, Cl^+ etc.) avînd un octet electronic în stratul lor exterior, sînt diamagnetici; moleculele nepolare ale dihidrogenului, diazotului, diclorului, dioxidului de carbon și moleculele polare ale acidului clorhidric, dioxidului de sulf și ale hidrogenului fosforat gazos, precum și moleculele unui mare număr de compuși organici sînt, de asemenea, diamagnetice; atomii liberi ai elementelor care au un electron necuplat în stratul exterior ca, de exemplu, atomii de H, Cl și Br, precum și radicalii liberi care au un orbital ocupat de un electron necuplat, sînt paramagnetici.

Tabela 16

Momentele electrice ale NH_3, PH_3 și AsH_3

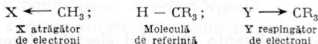
Substanța	μ exprimat în D
NH_3	1,48
PH_3	0,55
AsH_3	0,16

5.1.2.3.2.1. *Deplasări de electroni*. Cînd un atom puternic electronegativ intră într-o moleculă organică, formată dintr-un lanț de atomi relativ lung, efectul polarizant al atomului respectiv se transmite din aproape în aproape pînă la extremitatea lanțului. Această tendință de deplasare a electronilor σ ai legăturilor, din aproape în aproape, se numește *efect inductiv* și se reprezintă prin majuscula *I*. De exemplu, în hexanul monoclorurat $C_6H_{13}Cl$ atomul de Cl tinde să deplaseze spre el electronii legăturilor σ ale lanțului hidrocarburii în sensul săgeților. Datorită acestui efect inductiv cu caracter *static* atomul de Cl primește o sarcină electrică fracționară negativă, iar atomul de C din extremitatea opusă a lanțului primește o sarcină electrică fracționară pozitivă:


$$\overset{\delta+}{H_3C} \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow \overset{\delta-}{Cl}$$

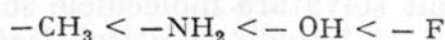
În timp ce unii atomi sau grupe de atomi atrag electronii σ ai legăturilor covalente, alți atomi sau grupe de atomi resping astfel de electroni, producînd o polarizare opusă.

Luîndu-se ca etalon polarizarea produsă de atomul de H legat covalent, atomii sau grupele de atomi sînt de două feluri: *atrăgători de electroni*, adică mai atrăgători de electroni decît atomul de H, al căror efect se notează prin $-I$ și *respingători de electroni*, adică mai puțin atrăgători de electroni decît atomul de H, al căror efect se reprezintă prin $+I$:


$X \longleftarrow CH_3$; $H - CR_3$; $Y \longrightarrow CR_3$

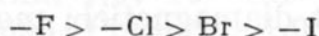
X atrăgător de electroni; Moleculă de referință; Y respingător de electroni

Dacă în prima formulă de mai sus se înlocuieşte X prin următoarele grupe, efectul $-I$ creşte în ordinea :



$$-CH_3 < -NH_2 < -OH < -F$$

Prin urmare, elementele din aceeaşi perioadă a sistemului periodic produc un efect $-I$ cu atît mai puternic, cu cît numărul lor atomic Z este mai mare. Pe de altă parte elementele din aceeaşi grupă a sistemului periodic produc un efect $-I$ cu atît mai puternic, cu cît numărul lor atomic este mai mic. Astfel, la elementele din grupa VII*a* efectul $-I$ scade în ordinea :

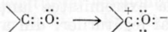


$$-F > -Cl > Br > -I$$

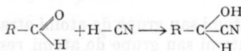
Această scădere a efectului $-I$ se datoreşte straturilor de electroni situate între nucleu şi periferia atomilor. Într-adevăr aceste straturi ecranează atracţia nucleului asupra electronilor exteriori. Cel mai puternic atrăgător de electroni este atomul de F, după care urmează atomul de O. Grupa $-\overset{+}{N}H_3$ este mai puternic atrăgătoare de electroni decît grupa $-NH_2$.

Dintre respingătorii de electroni menţionăm, de exemplu, radicalii alchilici : $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_5$, $\cdot CH(CH_3)_2$ etc.

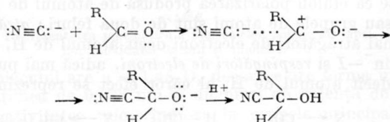
În moleculele cu legătură dublă sau triplă se manifestă — pe lîngă efectul inductiv I al cărui caracter static este permanent — şi un efect *electromer* (efect E) care are un caracter *dinamic* : electronii π ai dublei legături sau chiar electronii neparticipanţi se deplasează de la un atom la altul, ca în exemplul următor :



Prin deplasarea celor doi electroni π de la atomul de C la atomul de O, primul atom rămîne cu sextet electronic, încărcîndu-se cu o sarcină electrică pozitivă, iar ultimul atom dobîndeşte în stratul exterior un octet electronic, încărcîndu-se cu o sarcină electrică negativă. În funcţie de caracterul său acest efect se mai numeşte şi *efect dinamic* (E_d). Acesta are loc numai în cursul unei reacţii chimice ca, de exemplu, în reacţia de adiţie a acidului cianhidric la aldehide, în care se formează cianhidroli (cianhidrine) :

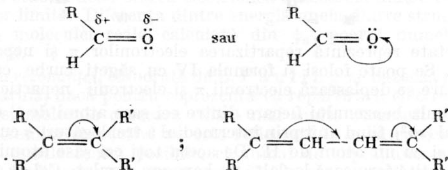


În realitate reacţia de mai sus se desfăşoară după următorul mecanism :

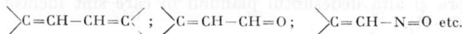


avînd loc numai sub influenţa cîmpului electric al reactanţilor.

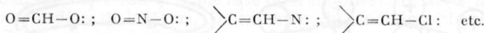
Cînd legătura dublă există între atomi ai unor elemente cu caracter electrochimic diferit, are loc o deplasare *statică* a electronilor π ai acestei legături chiar și fără acțiunea reactantului, producîndu-se un *efect static* (E_s), ca în exemplele de mai jos, în care deplasarea electronilor se reprezintă de regulă prin săgeți curbe:



Deplasările de electroni exemplificate mai sus sînt mai frecvente în sistemele cu două sau mai multe legături duble conjugate numite *sisteme conjugate*. Datorită acestui fapt deplasarea electronilor de mai sus, indicată prin săgeți curbe, se numește *efect de conjugare* sau *efect mezomer*. În categoria sistemelor conjugate intră acele sisteme alcătuite din două sau mai multe legături duble între atomi de carbon sau alți atomi (heteroatomi) vecini:

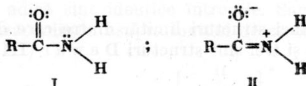


Efectul de conjugare are loc și în sistemele în care legătura dublă se învecinează cu un atom care are o pereche de electroni neparticipanți:



Conjugarea este de două feluri: *conjugare* π-π și *conjugare* p-π. În primul caz interacționează electronii π ai celor două duble legături vecine, iar în ultimul interacționează electronii π ai dublei legături cu electronii neparticipanți ai heteroatomilor vecini.

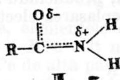
Repartizarea electronilor în moleculele conjugate diferă de cea prezentată prin intermediul formulelor clasice. De exemplu, în cazul amidelor repartizarea electronilor în moleculă a fost reprezentată inițial prin formula clasică I și apoi prin formula II:

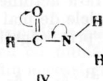


formulele I și II numindu-se *structuri limită*.

Avîndu-se în vedere proprietățile amidelor, repartizarea electronilor în moleculele acestora ar fi reflectată mai corect de structura *mezomeră*

(C. K. Ingold), de trecere, III, între cele două structuri limită anterioare.





Liniile punctate reprezintă repartizarea electronilor π și neparticipanți în moleculă. Se poate folosi și formula IV cu săgeți curbe care indică direcția în care se deplasează electronii π și electronii neparticipanți.

În molecula benzenului fiecare dintre cei șase atomi de C este hibridizat trigonal (sp^2), fiind unit prin intermediul a trei legături σ cu doi atomi de C vecini și cu un atom de H. De aceea toți cei șase atomi de C din molecula amintită formează laolaltă un hexagon regulat. Cel de al patrulea electron $2p$ al fiecăruia dintre cei șase atomi de C din molecula benzenului se află într-un orbital $2p$ nehibridizat (fig. 63, *a*).

Fiecare dintre orbitalii nehibridizați $2p$ se contopește cu probabilitate egală cu orbitalii $2p$ din imediata vecinătate (cu cel din dreapta și cu cel din stînga), luînd naștere un *orbital molecular comun*, în care este inclus sextetul de electroni π și, datorită acestui fapt, poartă numele de *orbital molecular π extins* (fig. 63, *b*). Acest orbital molecular comun delimitează două regiuni, în care amplitudinea ψ a undei electronice este maximă: una deasupra și alta dedesubtul planului în care sînt incluse legăturile σ(C—C și C—H).

În acest sistem al orbitalului molecular π extins electronii π sînt *delocalizați*, adică nu aparțin unor anumite perechi de atomi de C și, de

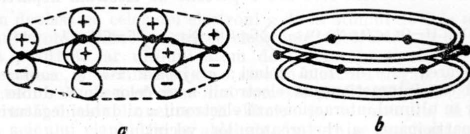
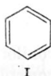
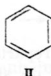


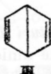
Fig. 63. Reprezentarea contopirii orbitalilor p în molecula benzenului *a* și a orbitalului molecular π extins *b*.

aceea, stabilitatea sistemului este foarte mare. Configurația plană a ciclului benzenic se datorește contopirii orbitalilor $2p$ în orbitalul molecular π extins.

Benzenul are cinci structuri limită, dintre care două sînt structuri Kekulé (I și II) și trei sînt structuri Dewar (III, IV și V).



și


;




și


Funcţia de undă a benzenului rezultă prin combinarea liniară a funcţiilor de undă ale celor cinci structuri limită posibile:

$$\psi_0 = c_1(\psi_{K_1} + \psi_{K_2}) + c_2(\psi_{D_1} + \psi_{D_2} + \psi_{D_3}) \quad (141)$$

Starea electronică reprezentată prin ψ_0 este mai săracă în energie şi deci mai stabilă decît starea electronică a fiecăreia dintre funcţiile ψ ale structurilor limită. Diferenţa dintre energia uneia dintre structurile limită şi energia moleculei reale, calculată din ψ_0, poartă numele de *energie de rezonanţă.*

Teoria rezonanţei, elaborată de L. P a u l i n g se bazează pe postulatul conform căruia, dacă pentru reprezentarea repartizării electronilor π între atomii unei molecule oarecare există mai multe structuri limită, distribuţia electronilor respectivi nu este reflectată în mod corect de nici una dintre structurile limită posibile, ci numai de suprapunerea sau combinarea lor. Altfel spus structura moleculei la care ne referim este o formă intermediară între structurile limită în rezonanţă. De exemplu, structura ionului de carbonat este o formă intermediară, de trecere, între cele trei structuri limită ale acestuia, aflate în rezonanţă (fig. 64). Fiecare atom de oxigen este legat de atomul de carbon printr-o legătură care este o formă de trecere între o legătură dublă şi una simplă, astfel încît cele trei legături O—C sînt identice, formînd între ele unghiuri egale de 120°.

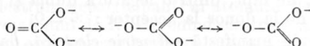


Fig. 64. Structura hibridă a ionului de carbonat

Cu ajutorul mecanicii cuantice s-a dovedit că gruparea legăturilor covalente în simple, duble şi triple este prea simplistă, deoarece nu reflectă *tipurile intermediare* de legături. De exemplu, în ionul de carbonat amintit mai sus fiecare legătură O—C este o formă de trecere între o legătură dublă (1/3) şi una simplă (2/3), iar în molecula benzenului fiecare legătură C—C este o formă de trecere între o legătură dublă (1/2) şi una simplă (1/2).

5.1.3. LEGĂTURA COORDINATIVĂ

Atomul de azot din molecula amoniacului adiţionează la perechea de electroni neparticipanţi alţi atomi sau ioni ca, de exemplu, ionul pozitiv de hidrogen (fig. 65), formîndu-se ionul de amoniu. Legăturile N—H au aceeaşi lungime, fiind orientate spre cele patru vîrfuri ale unui tetraedru regulat, adică sînt identice între ele. Sarcina ionului pozitiv de H se repartizează uniform asupra ionului de amoniu. Legătura dintre

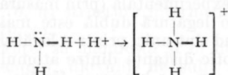


Fig. 65. Formarea ionului de amoniu.

atomul de N și ionul H^+ se datorește tot unei perechi de electroni comuni, cu spin opus, ca și în cazul legăturii covalente obișnuite, dar se deosebește de aceasta din urmă, deoarece în ionul de amoniu cei doi electroni sînt furnizați numai de atomul de N care, din această cauză se numește *donor*, iar ionul pozitiv H^+ *acceptor*. Legătura covalentă formată din electronii neparticipanți ai atomului de N se numește legătură *coordinativă*, *semiionică* sau *dativă* și se reprezintă de regulă printr-o săgeată îndreptată de la donor la acceptor. De aceea legătura coordinativă se mai numește și *legătură donor-acceptor*.

Atomul de O din molecula apei, avînd două perechi de electroni neparticipanți, adiționează la una dintre ele un ion pozitiv de H, formîndu-se ionul de hidroniu (fig. 66).

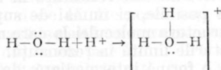


Fig. 66. Formarea ionului de hidroniu.

În molecula CO între atomii componenți există o legătură triplă : :C ⋮⋮ O:

care este alcătuită, de fapt, dintr-o legătură dublă și o legătură coordinativă, îndreptată de la donor la acceptor : :C ⇄ O:

Această moleculă manifestă *asimetrie electrică*, datorită faptului că atomul de O fiind donor și atomul de C fiind acceptor de electroni, primul se încarcă parțial pozitiv și ultimul parțial negativ : $\delta- \quad \delta+$:C ⇄ O:

În molecula acidului azotic (fig. 67, *a*) atomul de N este unit printr-o legătură simplă cu atomul de O hidroxilic, printr-o legătură dublă cu al doilea atom de O și printr-o legătură coordinativă cu al treilea atom de O. Atomul de N fiind donor și atomul de O legat coordinativ fiind acceptor de electroni, primul se încarcă parțial pozitiv și ultimul parțial negativ (fig. 67, *b*).



Fig. 67. Reprezentarea structurii moleculei de acid azotic.

Structura acestui acid poate fi reflectată aproximativ de formulele structurale I și II numite *structuri limită* (fig. 68).

S-a stabilit pe cale experimentală (prin măsurători) că distanța dintre doi atomi uniți printr-o legătură dublă este mai scurtă decît distanța dintre aceeași atomi, cînd sînt uniți printr-o legătură simplă. De exemplu, în molecula acidului azotic distanța dintre atomul de N și atomul de O hidroxilic este de 0,141 nm, iar lungimea fiecărei legături N—O este de 0,122 nm, ceea ce pledează pentru identitatea legăturilor N=O și N→O.

Molecula acidului azotic, avînd două sarcini electrice, ar trebui să posede un moment electric mare. În realitate însă momentul electric al moleculei acestui acid este mai mic decît valoarea produsului dintre sarcina electrică elementară și distanța 0,122 nm.

În funcție de rezultatele obținute în cursul măsurătorilor, se consideră că fiecare legătură N —O din molecula acidului azotic este o formă de

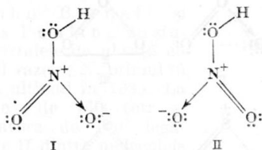
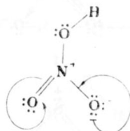


Fig. 68. Structurile limită I și II ale acidului azotic.


Fig. 69. Reprezentarea deplasării perechilor de electroni în molecula acidului azotic.

trecere între legătura simplă și cea dublă. Legăturile N—O se formează și se stabilizează prin rezonanță : cei doi electroni π ai dublei legături se deplasează spre atomul de O corespunzător, devenind electroni neparticipanți, iar doi electroni neparticipanți ai atomului de O legat coordinativ se deplasează spre atomul de N, devenind electroni π. Deplasarea acestor perechi de electroni este reprezentată cu ajutorul unor săgeți curbe (fig. 69). În cursul deplasării acestor electroni structura limită I se transformă în structura limită II (v. fig. 68).

Presupunîndu-se că deplasarea celor două perechi de electroni este completă, pentru a releva faptul că legăturile chimice, reale, N—O, din molecula acestui acid sînt intermediare între legăturile chimice ipotetice

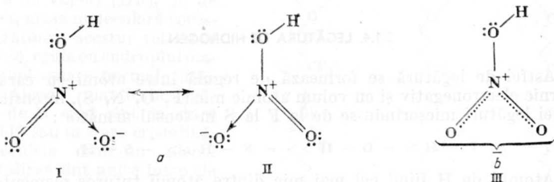


Fig. 70. Rezonanța structurilor limită I și II ale acidului azotic și formula sa intermediară III.

din structurile limită, se intercalează o săgeată cu două vîrfuri între structurile respective (fig. 70, *a*) structura intermediară a acidului fiind dată de formula III (fig. 70, *b*).

Fenomenul rezonanței se manifestă și în moleculele altor substanțe anorganice ca, de exemplu, dioxidul de sulf, trioxidul de sulf, acidul azothidric, oxidul de diazot, oxidul de azot, dioxidul de azot, oxizii carbonului, acidul carbonic, ionul carbonat, dicianul etc.

În figura 71 sînt reprezentate structurile limită I şi II precum şi structura intermediară pentru ozon (fig. 71, *a*) şi dioxid de sulf (fig.71,*b*).

În figura 72 sînt reprezentate formulele I—IV ale trioxidului de sulf.

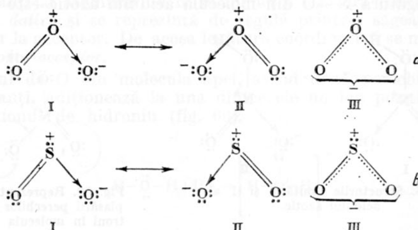


Fig. 71. Reprezentarea structurilor limită I şi II, precum şi structura intermediară III *a*—în cazul ozonului şi *b*—al dioxidului de sulf.

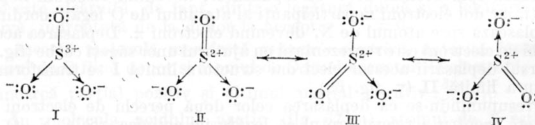
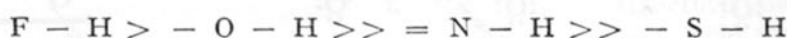


Fig. 72. Reprezentarea structurii I şi a structurilor limită II, III şi IV în cazul SO_3.

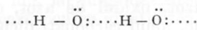
5.1.4. LEGĂTURA DE HIDROGEN

Astfel de legătură se formează de regulă între atomi cu caracter puternic electronegativ şi cu volum atomic mic (F, O, N, S), intensitatea acestei legături micşorîndu-se de la F la S în sensul următor:



$$F - H > - O - H >> = N - H >> - S - H$$

Atomul de H fiind cel mai mic dintre atomii tuturor elementelor, iar F, O, N şi S fiind elemente cu caracter electronegativ, legătura de hidrogen este considerată ca o formă particulară de *interacţie dipol-dipol*. De exemplu, un atom de O hidroxilic (H—O—) sau carbonilic ($>C=O$) atrage atomul de H al altui hidroxil din aceeaşi moleculă sau din altă moleculă vecină. Legătura (H—O) fiind polară şi atomul de H, avînd un caracter electropozitiv, este atras de un atom de O prin intermediul unei legături de H care se reprezintă printr-o linie punctată:



$$\cdots H - \ddot{O}: \cdots H - \ddot{O}: \cdots$$

Legătura de H, avînd o energie de 2—8 kcal/mol, este relativ slabă şi poate fi uşor anihilată. Unele substanţe ca, de exemplu, apa, acidul fluorhidric, acidul cianhidric, alcoolii, fenolii, acizii carboxilici, amidele substituite la N manifestă asociaţie moleculară care se datoreşte legăturilor de H.

În figura 73 este reprezentată asociaţia moleculară prin legături de H la H_2O, HF şi R—OH.

John Bernall şi Linus Pauling au studiat cristalele de gheaţă cu ajutorul razelor X, primul în 1933 şi ultimul în 1935. La presiunea de 760 torr şi temperatura de 100° legăturile de H dintre moleculele apei sînt anihilate complet şi ea începe să fiarbă.

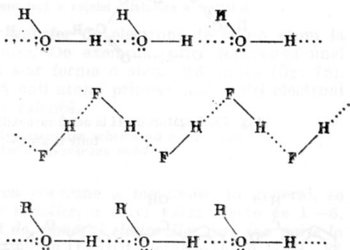


Fig. 73. Reprezentarea asociaţiei moleculare în cazul apei, acidului fluorhidric şi al alcoolilor.

În HF pe lîngă moleculele asociate $(HF)_n$ în care $n = 2—4$, există şi molecule simple (neasociate). Între moleculele asociate şi cele neasociate ale acestui acid există un echilibru. Legăturile de H dintre moleculele de acid fluorhidric, avînd o energie de 6,7 kcal/mol, se desfac la cald sau prin micşorarea presiunii. Acest acid prezintă asociaţie moleculară chiar în stare de vapori $(HF)_4$ şi, de aceea, masa moleculară corespunzătoare acestui tetramer este 80, egală cu cudruplul masei moleculare normale (20).

Alcoolii manifestă legături de H cînd sînt în stare lichidă sau în stare cristalină. Moleculele dintr-un alcool cristalizat sînt unite între ele atît prin legături de H cît şi prin legături van der Waals ca în figura 74. Legăturile de H se stabilesc între grupările hidroxilice, iar legăturile van der Waals între radicalii metil din alcoolii respectivi.

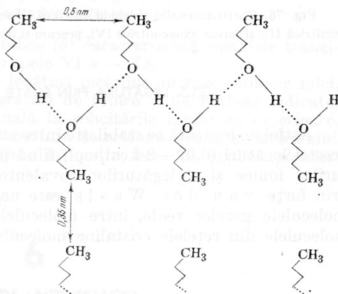


Fig. 74. Legăturile de H şi legături van der Waals dintr-un alcool monohidroxilic cristalizat.

În figura 75 sînt reprezentate legăturile de H în acizii carboxilici, *a*, şi în amidele substituite la N, *b*.

Pe lîngă legăturile de H *intermoleculare*, ca cele de mai sus, există şi legături de H *intramoleculare* (chelatice) care formează *cicluri chelatice*.

În figura 76 este reprezentat ciclul chelatic din aldehida salicilică (I), acid salicilic (II), ortonitrofenol : forma *oxinitrică* (III) şi forma *oxo-acinitrică* (IV), cu structură *chinoidică*, precum şi din forma enolică a esterului acetilacetic.

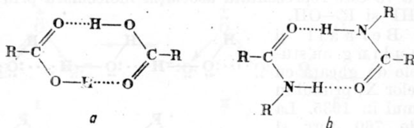


Fig. 75. Legături de H la acizii carboxilici — *a*, şi la amidele substituite la azot — *b*.

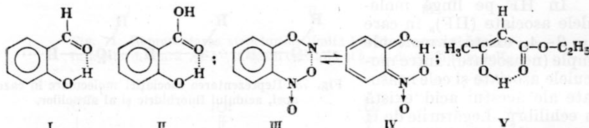


Fig. 76. Chelatizarea din aldehida salicilică I, acid salicilic II, ortonitrofenol (forma oxinitrică III, şi forma oxoacinitrică IV), precum şi din forma enolică a esterului acetilacetic V.

5.1.5. LEGĂTURA PRIN FORŢE VAN DER WAALS

Astfel de legătură se stabileşte între atomi sau între molecule. Energia acestei legături (0,02 —2 kcal/mol) fiind mult mai mică decît cea a legăturilor ionice şi a legăturilor covalente (20 —200 kcal/mol), legătura prin forţe van der Waals este neglijabilă. Ea se manifestă între moleculele gazelor reale, între moleculele lichidelor neionizante şi între moleculele din reţelele cristaline moleculare.

5.1.6. LEGĂTURA METALICĂ

După V. M. Goldschmidt, între atomii unui metal ar exista legături covalente, iar după L. Pauling, în reţeaua cristalină a metalelor legăturile dintre atomi sînt în rezonanţă, electronii de valenţă fiind distribuiţi statistic, în mod egal, între toţi atomii vecini din reţea. De exemplu, în reţeaua cristalină a sodiului fiecare atom, avînd un electron necuplat în orbitalul 3*s*, formează o legătură covalentă cu un atom vecin. Altfel spus, după L. Pauling, între atomii unui metal se formează legături

dielectronice, labile, care se distrug și se refac necontenit. În figura 77 este reprezentată schema rețelei cristaline a sodiului.

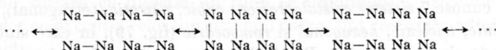


Fig. 77. Reprezentarea schematică a rețelei cristaline a sodiului.

După L. P a u l i n g, prin transfer de electroni de la un atom la altul s-ar forma și *structuri ionice.* De exemplu, prin deplasarea unei legături din schema de mai sus s-ar forma o structură ionică (fig. 78). Prin urmare, în rețeaua metalică unii atomi primesc mai mulți electroni decît pot cuprinde în stratul de valență.

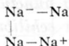


Fig. 78. Reprezentarea schematică a structurii ionice în rețeaua sodiului.

După L. P a u l i n g, marea coeziune a metalelor, în general, se datorește existenței unei *valențe metalice,* a cărei valoare este de 1—6. *Valența metalică este reprezentată de numărul electronilor care iau parte la formarea legăturii metalice.* De exemplu, pentru metalele cu $Z = 19-31$ valența metalică este reprezentată de cifra scrisă deasupra simbolului fiecărui metal în parte:

1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5	4	3
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga

Numărul maxim de legături metalice (6) caracterizează metalele tranziționale, cu coeziune mare, din grupele VI *b* — X*b*.

Metalele cu număr mare de legături metalice au raze atomice mici, densități și durități mari, temperaturi de topire și de fierbere ridicate, precum și o rezistență excepțională la solicitările mecanice exterioare.

Legăturile metalice se deosebesc însă de cele covalente, deoarece sînt nesaturate, nelocalizate și nedirijate în spațiu, ceea ce explică *plasticitatea* metalelor.

6
STĂRI DE AGREGARE

Substanțele în condiții normale de temperatură și presiune se înfățișează în trei stări de agregare: *solidă, lichidă* și *gazoasă.*

6.1. STAREA SOLIDĂ

Substanțele în stare solidă sînt *cristaline* (gr. *kristallos,* gheață) și *amorfe* (gr. *a,* fără + gr. *morphe,* formă).

Substanțele cristalizate au o formă și un volum propriu și se înfățișează sub formă de *cristale propriu-zise* și *agregate policristaline* (gheața,

marmura și majoritatea metalelor) care sînt formate din *cristalite* ce pot fi observate cu ajutorul razelor X.

Se cunosc 7 *sisteme cristalografice* : *cubic*, *pătratic* (tetragonal), *rombic*, *monoclinic*, *triclinic*, *hexagonal* și *romboedric* (fig. 79), în care sînt incluse cele 32 de *clase de simetrie*. Particulele care intră în alcătuirea cristalelor (ioni, atomi, molecule) execută o mișcare vibratorie în *nodurile reticulare*. După felul particulelor componente rețelele sînt : *ionice* (clorură de sodiu, iodură de cesiu etc.), *atomice* (diamant, grafit, blendă etc.), *moleculare* (iod, sulf, uree etc.) și *metalice*.

Orice substanță cristalizată trece brusc în stare lichidă la o temperatură constantă numită *punct de topire* (*p.t.*), egal cu *punctul de solidificare*. În acest punct între cristal și lichid există un *echilibru dinamic* : cristal $\rightleftharpoons$ lichid.

Toate substanțele cristalizate se caracterizează prin *anizotropie* [1], cu excepția substanțelor cristalizate în sistemul cubic care prezintă *izotropie* [2]. Tot izotrope sînt și agregatele policristaline, ale căror cristale sînt orientate la întîmplare, precum și materia în stare amorfă.

Rășinile, smoala și *sticlele* sînt exemple de materiale în stare amorfă.

Deoarece particulele materialelor în stare amorfă sînt într-o dezordine parțială sau totală, sub aspect *microscopic*, această stare seamănă cu cea lichidă. Substanțele și materialele în stare amorfă sînt, de fapt, lichide *suprarăcite* (subrăcite), avînd o viscozitate (frecare internă) foarte mare și, drept urmare, o fluiditate și o viteză de curgere foarte mici.

Sub aspect *macroscopic*, substanțele și materialele amorfe se comportă ca substanțele în stare solidă.

Sub aspect structural, substanțele și materialele amorfe sînt formate din *macromolecule* sau din *macroioni polivalenți*. La încălzire astfel de substanțe trec în stare lichidă în mod continuu, pe un interval larg de temperatură și nu în mod brusc ca substanțele cristalizate.

Materia în stare amorfă, avînd un grad de dezordine mai mare decît cea cristalină, are o entropie mai mare decît cea din urmă.

Forma poliedrică regulată nu este definitorie pentru noțiunea de cristal, deoarece un fragment oricît de mic dintr-un cristal sau orice substanță cristalină care se prezintă într-o formă neregulată, fără fețe plane,

---

[1] *Anizotropia* (gr. *anisos*, inegal + gr. *tropein*, a întoarce) caracterizează substanțele ale căror proprietăți fizice variază cu direcția de-a lungul căreia se manifestă. În funcție de proprietățile fizice, anizotropia poate fi *optică*, *termică*, *electrică*, *magnetică* etc. De exemplu, anizotropia optică se datorește variației indicelui de refracție cu direcția de propagare a luminii în cristalele respective.

[2] *Izotropia* (gr. *isos*, același + *tropein*) caracterizează substanțele ale căror proprietăți fizice nu variază cu direcția de-a lungul căreia se manifestă.

reprezintă totuşi un cristal. De exemplu, un cub de sticlă nu este un cristal, în timp ce o sferă de cuarţ reprezintă totuşi un cristal.

Proprietăţile fizice ale substanţelor şi materialelor amorfe sînt *scalare*, adică nu variază cu direcţia, în timp ce proprietăţile fizice ale tuturor cristalelor cu excepţia celor din sistemul cubic, sînt *vectoriale*, adică variază cu direcţia.

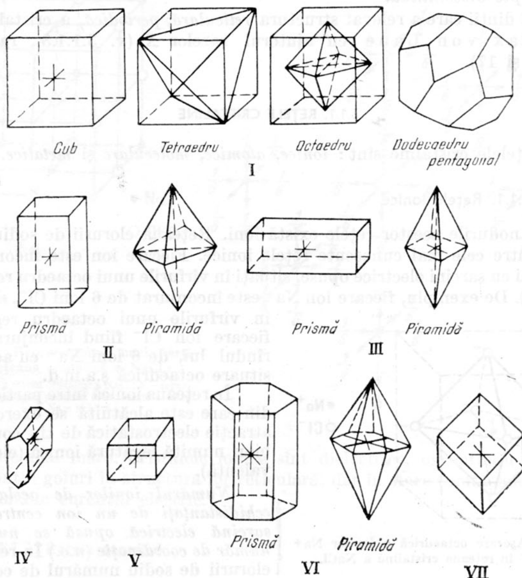


Fig. 79. Cristale din cele şapte sisteme cristalografice :
I – cubic ; II – pătratic sau tetragonal ; III – rombic ; IV – monoclinic ; V – triclinic ; VI – hexagonal ; VII – trigonal.

Proprietăţile vectoriale ale cristalelor sînt, la rîndul lor, de două feluri, *continue* şi *discontinue*. În grupul proprietăţilor vectoriale continue intră : elasticitatea, dilatarea, comprimarea, termo- şi electroconductibilitatea, viteza de propagare a luminii etc. care variază continuu cu direcţia.

Proprietățile vectoriale discontinue sînt: *viteza de dizolvare* și *cea de creștere a cristalelor*, *maclarea* [1] și *clivajul* [2], deoarece variază discontinuu cu direcția.

Cristalele, chiar și cele care fac parte din sistemul cubic, se caracterizează prin anizotropie discontinuă, în timp ce materiei amorfe îi lipsește orice fel de anizotropie. De aceea singurul criteriu diferențial între materia cristalină și cea amorfă este reprezentat de anizotropia discontinuă. În funcție de aceasta *cristalele sînt corpuri omogene care manifestă anizotropie discontinuă.*

Cel dintîi care a relevat structura *reticulară*, *periodică*, a cristalelor a fost Max von Laue cu ajutorul razelor X (v. 3.1.1.3., raze X, fig. 16 și 17).

6.1.1. REȚELE CRISTALINE

Rețelele cristaline sînt: *ionice*, *atomice*, *moleculare* și *metalice*.

6.1.1.1. Rețele ionice

În nodurile acestor rețele există ioni. Rețeaua clorurii de sodiu este una dintre cele mai cunoscute rețele ionice. Fiecare ion este înconjurat de 6 ioni cu sarcini electrice opuse, situați în vîrfurile unui octaedru regulat (fig. 80). De exemplu, fiecare ion Na^+ este înconjurat de 6 ioni Cl^-, situați în vîrfurile unui octaedru regulat, fiecare ion Cl^- fiind înconjurat, la rîndul lui, de 6 ioni Na^+ cu aceeași situare octaedrică ș.a.m.d.

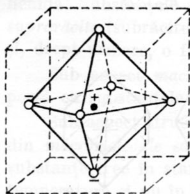


Fig. 80. Așezare octaedrică a ionilor Na^+ și Cl^- în rețeaua cristalină a NaCl.

În rețeaua ionică între particulele din care este alcătuită se exercită o atracție electrostatică de tip coulombian numită legătură ionică (electrovalență).

Numărul ionilor de același fel echidistanțați de un ion central cu sarcină electrică opusă se numește număr de coordinație (n.c.) În rețeaua clorurii de sodiu numărul de coordinație al ionilor Na^+ și Cl^- este același (6). În figura 81, *a* este reprezentată o parte din rețeaua cristalină a clorurii de sodiu și în figura 81, *b*

---

[1] *Maclarea* este proprietatea unor cristale de același fel de a concrește regulat. *Macla simplă* cuprinde două cristale alipite sau întrepătrunse, iar *macla polisintetică* conține mai multe cristale alipite. Macla *ghipsului* și cea a *staurolitului* sînt exemple de macle.

[2] *Clivajul* este proprietatea unor cristale de a se fragmenta ușor prin desprindere de-a lungul unor direcții. Clivajul se datorește distanței mari dintre planele reticulare, legăturile dintre acestea fiind mai slabe decît în restul cristalului. De exemplu, clivajul sării geme, al micei, al grafitului etc.

repartizarea forţelor de atracţie electrostatică între ionii Na^+ şi Cl^-. În jurul fiecărui ion Cl^- sînt coordinaţi 6 ioni Na^+. Fiecare ion Na^+ cedează 1/6 din electrovalenţa sa fiecărui ion Cl^- şi fiecare ion Cl^-, la rîndul lui, primeşte 1/6 din electrovalenţa fiecăruia dintre ionii Na^+ înconjurători.

Cu cît distanţele interionice sînt mai mici, cu atît legăturile ionice dintre ei sînt mai puternice şi, drept urmare, duritatea cristalelor respec-

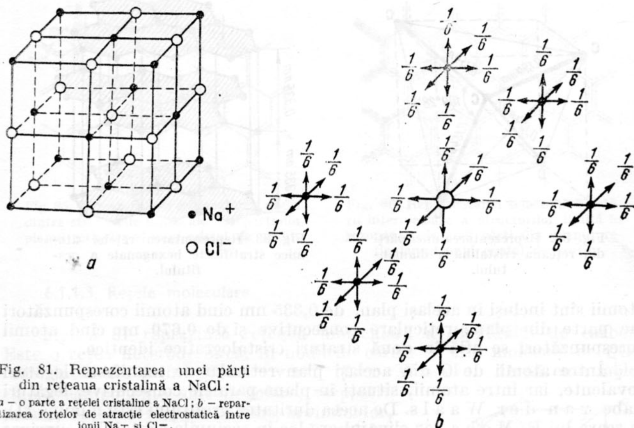


Fig. 81. Reprezentarea unei părţi din reţeaua cristalină a NaCl:
a – o parte a reţelei cristaline a NaCl; *b* – repartizarea forţelor de atracţie electrostatică între ionii Na^+ şi Cl^-.

tive este mai mare. Cristalele ionice sînt dielectrice, exceptîndu-se cele care conţin goluri în structura lor reticulară, dar în stare topită sau dizolvată conduc curentul electric.

6.1.1.2. Reţele atomice

În nodurile acestor reţele există atomi, uniţi între ei prin legături covalente. Numărul de coordinaţie al atomilor respectivi este relativ mic (1–4) şi legăturile covalente sînt localizate, fiind orientate în direcţii anumite. Un exemplu de reţea atomică este reţeaua diamantului (reţea adamantină). În figura 82 este reprezentată o parte dintr-o astfel de reţea.

Legăturile covalente ale atomului de C central fac între ele unghiuri egale de 109°28′ şi distanţele interatomice sînt egale cu 0,154 nm. Fiecare atom are un octet electronic în stratul *L*. Reţeaua adamantină, fiind alcătuită din acelaşi fel de legături, se numeşte *homodesmică* (gr. *homoios*, acelaşi + gr. desmis, legătură). În acelaşi tip de reţea cristalizează şi

alte elemente din grupa IV*a* ca, de exemplu, Si, Ge și Sn cenușiu, precum și compusul numit *carborund* (SiC).

Figura 83 reprezintă rețeaua stratificată, hexagonală, a grafitului (gr. *graphe*, scriere). Simetria acestei rețele este hexagonală, deoarece atomii sînt situați în vîrfurile unor hexagoane regulate care aparțin unor plane reticulare, paralele. Distanțele interatomice sînt de 0,142 nm cînd

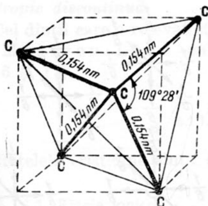


Fig. 82. Reprezentarea unei părți din rețeaua cristalină a diamantului.

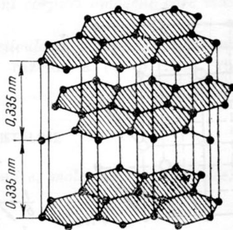


Fig. 83. Reprezentarea rețelei atomice stratificate hexagonale a grafitului.

atomii sînt incluși în același plan, de 0,335 nm cînd atomii corespunzători fac parte din plane reticulare consecutive și de 0,670 nm cînd atomii corespunzători se află în două straturi cristalografice identice.

Între atomii de C din același plan reticular se manifestă legături covalente, iar între atomii, situați în plane paralele consecutive, legături slabe van der Waals. De aceea duritatea grafitului este minimă (1), în scara lui F. Mohs, iar clivajul are loc în regiunile cristalului cuprinse între planele reticulare paralele. În grafit manifestîndu-se două feluri de legături interatomice (covalente și van der Waals), rețeaua sa este *heterodesmică* (gr. *heteros*, altul + gr. *desmis*, legătură).

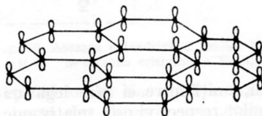


Fig. 84. Reprezentarea unui plan reticular format din atomi de C hibridizați trigonal în care figurează orbitalii 2*p* nehibridizați.

Proprietățile metalice ale grafitului (opacitatea, electroconductibilitatea etc.) se datoresc faptului că dintre cei patru electroni de valență ai fiecărui atom, numai trei sînt legați în același plan cu trei atomi vecini, situați simetric în jurul atomului respectiv la 120° între ei. Astfel, cel de al patrulea electron, situat în substratul 2*p*, devine cvasiliber și imprimă grafitului unele proprietăți caracteristice metalelor.

Figura 84 reprezintă schematic un plan reticular, alcătuit din atomi de C cu hibridizare trigonală, uniți între ei prin legături σ, fiecăruia dintre atomi aparținîndu-i cîte un orbital *p nehibridizat*, în care se află un electron necuplat și cvasiliber. Prin contopirea orbitalilor 2*p* ai tuturor

atomilor rezultă un orbital molecular π, extins pe toată suprafaţa planului reticular.

Figura 85 reprezintă una dintre structurile limită ale unei părţi dintr-un plan reticular, iar în figura 86 este reprezentată schematic starea intermediară a structurilor limită în rezonanţă ale unei părţi din planul reticular al cristalului respectiv.

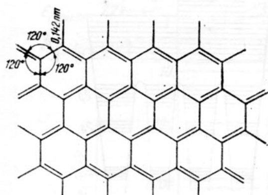


Fig. 85. Reprezentarea schematică a uneia dintre structurile limită ale unei părţi din planul reticular al unui cristal de grafit.

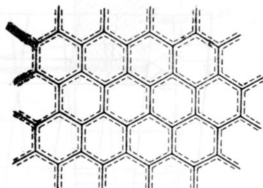


Fig. 86. Reprezentarea schematică a stării intermediare a structurilor limită în rezonanţă ale unei părţi din planul reticular al unui cristal de grafit.

6.1.1.3. Reţele moleculare

Figura 87 reprezintă reţeaua moleculară a dioxidului de carbon. Este o reţea heterodesmică, în nodurile căreia se află molecule de CO_2, unite între ele prin legături van der Waals. După cum moleculele componente sînt nepolare, respectiv polare, reţelele respective sînt, la rîndul lor, *nepolare*, respectiv *polare*. În grupul reţelelor moleculare nepolare intră reţelele dioxidului de carbon, oxigenului, sulfuluiocto atomic, azotului, clorului, iodului etc.

Cînd în nodurile reticulare se află molecule polare, unite între ele prin *forţe dipol-dipol*, reţeaua moleculară este polară (dipolică). Reţelele cristaline ale apei, hidracizilor halogenilor, triclorurii de fosfor sînt exemple de reţele moleculare polare. Legăturile van der Waals şi forţele dipol-dipol fiind relativ slabe, cristalele formate din reţele moleculare polare manifestă durităţi mici, sînt puţin electroconductibile, se topesc la temperaturi joase şi se dizolvă lesne în solvenţi convenabili.

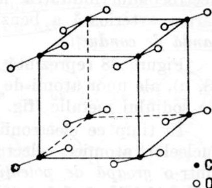


Fig. 87. Reprezentarea reţelei moleculare a dioxidului de carbon.

6.1.1.4. Reţele metalice

Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, α-Fe, α-Cr etc. sînt cristalizate în reţele *cubice centrate intern*, Cu, Ag, Au, Al, Pb etc. în reţele *cubice cu feţe centrate* şi Be, Mg, Zn, Cd etc. în reţele *hexagonale compacte*.

Conform *teoriei benzilor de energie* pe care au elaborat-o fizicienii A. Sommerfeld, F. Bloch, E. Fermi și L. Brillouin, într-o bară de metal straturile și substraturile exterioare ale atomilor sînt contopite în benzi de energie. Cînd un metal oarecare este încălzit, unii dintre electronii din straturile inferioare acumulează energie, ajun-

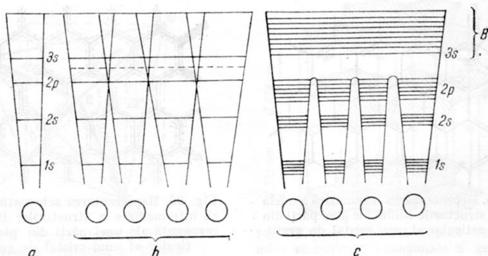


Fig. 88. Reprezentarea nivelelor de energie ale unui atom de Na și a benzilor de energie în Na metalic:

a – nivele de energie ale unui atom de Na; *b* – nivele de energie ale unor atomi de Na alăturați; *c* – benzi de energie în Na metalic; *B* – bandă de conducție.

gînd în straturile superioare ale benzii de energie. Deoarece termo-și electroconductibilitatea metalelor se datoresc tocmai electronilor din partea exterioară a benzii de energie, această parte poartă numele de *bandă de conducție*.

Figura 88 reprezintă nivelele de energie ale unui atom de sodiu (fig. 88, *a*), ale unor atomi de sodiu alăturați (fig. 88, *b*) și benzile de energie ale sodiului metalic (fig. 88, *c*).

În timp ce electronii de pe nivelele superioare sînt comuni tuturor nucleelor atomice, electronii de pe nivelele inferioare tind să treacă dintr-o *groapă de potențial* într-alta prin intermediul unui *efect tunel*. Prin astfel de efect se înțelege posibilitatea unei particule încărcate electric de a traversa o *barieră de potențial*, chiar în cazul cînd energia totală a particulei este inferioară energiei potențiale maxime a barierei respective.

Fiecare nivel *s*, *p* etc. este scindat într-un număr *N* de nivele distincte și foarte apropiate între ele, egal cu numărul atomilor din rețea.

Figura 89 reprezintă nivelele de energie ale unui atom de cupru (fig. 89, *a*) și benzile de energie ale cuprului metalic (fig. 89, *b*), precum și banda sa de conducție.

Unele elemente ca, de exemplu, C (diamantul), Si, Ge și S sînt rele conducătoare de căldură și electricitate, datorită benzilor lor de energie care sînt complet ocupate cu electroni (atomii acestor elemente își completează octetul prin stabilirea unor legături covalente cu atomii

vecini) (fig. 90). Pentru ca oricare dintre elementele de mai sus să devină bun conducător de căldură și electricitate, este necesar să aibă loc promovarea unuia sau mai multor electroni dintr-o bandă inferioară într-alta superioară. Deși pentru promovarea unui singur electron cantitatea de energie necesară este mare, totuși excitarea electronilor din banda de

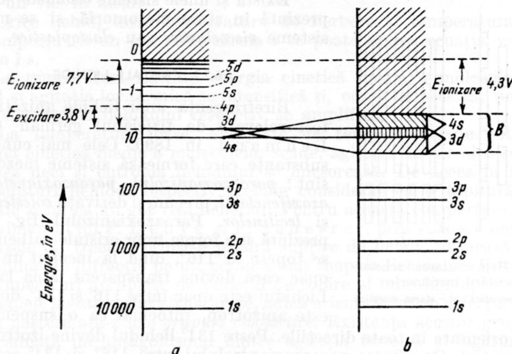


Fig. 89 Reprezentarea nivelelor de energie în atomul de Cu și a benzilor de energie din Cu metalic :
a — nivele de energie din atomul de Cu ; *b* — benzi de energie din Cu metalic ; *B* — bandă de conducție

conducție poate fi determinată chiar de energia unui foton. Substanțele care devin electroconductibile sub acțiunea luminii se numesc *fotosensibile*, formînd grupul *fotoconductorilor*. Seleniul este un exemplu de semimetal fotosensibil care se utilizează ca atare la confecționarea celulelor fotoelectrice.

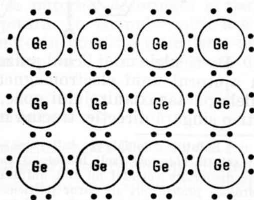


Fig. 90. Completarea octetului la atomii de Ge prin stabilirea unor legături covalente cu atomii vecini.

6.2. STAREA MEZOMORFĂ

Unele substanțe lichide prezintă pe lîngă proprietățile caracteristice și anizotropia cristalelor și, de aceea, se mai numesc și *cristale lichide*. Lichidele anizotrope se înfățișează în stare *nematică* (gr. *nema,-atos*, fir). și în stare *smegtică* (gr. *smegma*, săpun), în funcție de orientarea *unidimensională* (fig. 91, *a*) sau *bidimensională* (fig. 91, *b*) a particulelor componente, în timp ce particulele cristalelor propriu-zise sînt orientate *tridimensional*. Denumirile acestor stări mezomorfe au fost atribuite de chimistul francez Charles Friedel care a avut în vedere faptul

că particulele în stare nematică prezintă o structurare *filiformă*, în timp ce structurarea particulelor în stare smegtică se aseamănă cu cea a unei soluţii de săpun.

Starea mezomorfă este importantă, deoarece face trecerea de la starea cristalină (ideală) la cea amorfă.

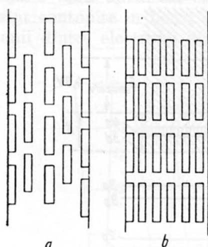


Fig. 91. Reprezentarea schematică a stării mezomorfe : *a* – starea nematică ; *b* – starea smegtică.

Există şi unele sisteme *coloidale* [1] care se prezintă în stare mezomorfă şi se numesc sisteme *viscoelastice* sau *elastoplastice*.

6.2.1. CRISTALE LICHIDE

Birefringenţa unor lichide anizotrope a fost relevată de fizicianul german Otto Lehmann în 1890. Cele mai cunoscute substanţe care formează sisteme mezomorfe sînt : *paraazoxianizolul*, *paraazoxianetolul* şi *azoxifenetolul*, precum şi derivaţii *colesterolului* şi *lecitinelor*. Paraazoxianizolul (fig. 92) se prezintă sub forma unor cristale galbene care se topesc la 116°, dînd la început un lichid opac care devine transparent abia la 134°. Lichidul este opac între 116° şi 134°, deoarece este anizotrop, întocmai ca o suspensie de cristale orientate în toate direcţiile. Peste 134° lichidul devine izotrop deci şi transparent. Opacitatea paraazoxianizolului între 116° şi 134° seamănă cu cea a unei bucăţi de marmură, ale cărei cristale sînt orientate în toate direcţiile, iar razele de lumină, reflectate şi refractate de cristale, se sting pînă la sfîrşitul drumului lor optic prin interferenţă. De aceea bucata de marmură apare opacă. Dacă marmura ar deveni izotropă, ar fi transparentă şi nu opacă.

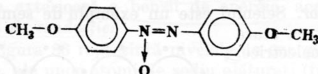


Fig. 92. Formula structurală a paraazoxianizolului.

Particulele unui lichid anizotrop pot fi orientate într-o singură direcţie cu ajutorul unui electromagnet. Sub acţiunea cîmpului magnetic particulele paraazoxianizolului opac, orientate în toate direcţiile, se îndreaptă într-o singură direcţie, trecînd în starea nematică, în care este transparent.

[1] Soluţiile coloidale (gr. *kolla*, clei + gr. *eidos*, aspect) se clasifică după H. Freundlich în : soluţii *hidrofobe* (soli hidrofobi) ca, de exemplu : *hidrosolii metalici*, ale căror particule dispersate coloidal nu sînt hidratate şi soluţii *hidrofile* (soli hidrofili) ca, de exemplu, *hidrosolii proteinelor*, ale căror particule sînt hidratate intens. Cînd mediul de dispersie este un solvent diferit de apă şi particulele dispersate nu se solvatează, solii se numesc *liofobi*, iar în caz contrar *liofili*. După uscare solii liofobi nu se redizolvă, în timp ce solii liofili se redizolvă spontan. Altfel se poate spune că solii liofobi sînt *ireversibili*, în timp ce solii liofili sînt *reversibili*. Nu de mult s-a constatat că solii liofili sînt, de fapt, *soluţii reale ale unor compuşi macromoleculari*, adică sisteme omogene şi, de aceea, se mai numesc *coloizi moleculari*, spre deosebire de solii liofobi care sînt sisteme eterogene şi se numesc *suspensoizi* (coloizi micelari).

Prin sistem coloidal se înţelege în general, un sistem dispers microeterogen, alcătuit din particule cu un diametru cuprins între unu şi o sută de milimicroni (nanometri).

6.3. STAREA LICHIDĂ

Lichidele sînt *fluide* (lat. *fluo*, *-ĕre*, a curge), ca și gazele, adică manifestă proprietatea numită *fluiditate*, adică la transvazare acestea curg dintr-un vas în altul.

Orice lichid, între temperatura de fierbere și temperatura critică, se comportă ca un gaz real, căruia i se poate aplica ecuația van der Waals.

La temperaturi ridicate energia cinetică medie a moleculelor unui lichid și agitația lor termică se intensifică și, odată cu acestea, dezordinea deci și entropia lichidului respectiv se amplifică.

La temperaturi joase, apropiate de temperatura de solidificare, energia cinetică medie a moleculelor scade, agitația lor termică se reduce, ordinea deci și entropia lichidului se micșorează. De aceea la astfel de temperaturi lichidul respectiv trebuie considerat ca o topitură a unor cristale și nu ca un gaz real lichefiat. Pentru această comportare pledează experimentul lui P. Debye și P. Scherrer, prin care s-a demonstrat că razele X, trecînd printr-o pătură subțire de lichid, formează maxime și minime de difracție pe un ecran situat înapoia lichidului. Prin urmare, la temperaturi apropiate de punctul de topire al unui lichid, unele dintre moleculele acestuia sînt structurate, adică orientate într-o direcție anumită, luînd naștere așa-zisele *grupuri cibotactice*. Existența acestor grupuri este determinată de antagonismul dintre agitația termică și legăturile van der Waals: agitația termică distruge grupurile cibotactice, în timp ce prin stabilirea legăturilor van der Waals astfel de grupuri se refac. Aceeași situație se produce chiar și la temperaturi mijlocii.

Pentru marea analogie dintre lichide și cristale pledează *teoria golurilor*, elaborată de H. Eyring și I. I. Frenkel, conform căreia structura lichidelor este reflectată de *modelul cvasicristalin de goluri*. Autorii acestei teorii susțin că în rețeaua cristalină ar exista nu numai noduri reticulare ocupate de ioni, atomi sau molecule, ci și un număr relativ mic de goluri.

Cînd un cristal se topește, rețeaua sa puternic deformată și parțial destrămată își continuă existența în topitură. În timpul topirii are loc dislocarea multora dintre particulele situate în nodurile reticulare, astfel încît este firesc ca numărul golurilor din topitură să fie mai mare decît al celor din cristal.

6.3.1. MIȘCAREA BROWNIANĂ

Această mișcare poartă numele botanistului englez Robert Brown care a descoperit-o în 1827 cu ocazia examinării la microscop a polenului de *Clarkia pulchella* suspendat în apă. Este o mișcare spontană, continuă și dezordonată, a unor particule suspendate într-un fluid, diametrul particulelor respective fiind în jur de cîțiva microni. După chimistul englez William Ramsay, astfel de mișcare se datorește impulsurilor pe care le exercită moleculele fluidului asupra particulelor suspendate. Ipoteza impulsurilor a fost susținută ulterior și de fizicianul polonez Marian Smoluchowski, iar fizicianul Albert Einstein, considera că mișcarea browniană este determinată de *difuziunea* particulelor suspendate într-un fluid datorită unei diferențe de concentrație.

Mişcarea browniană, în lumina mecanicii statistice, este un fenomen *aleator* (întîmplător), o deplasare aleatoare de particule. Ea se produce *liniar, circular* sau *reticular*, adică de-a lungul unei drepte, pe un cerc şi respectiv pe o reţea.

Mişcarea browniană a fost cercetată apoi de fizicianul francez Jean Perrin şi de fizico-chimistul suedez Theodor Svedberg

Figura 93 reprezintă schematic mişcarea browniană a unei particule de-a lungul unei traiectorii frînte în intervalul *t* de timp din poziţia 1 în poziţia 17.

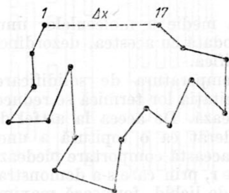


Fig. 93. Traiectoria unei particule în mişcare browniană şi deplasarea Δx (1—17).

6.4. STAREA GAZOSĂ

La presiuni joase şi temperaturi superioare celor de fierbere, moleculele gazelor se deplasează dezordonat în toate direcţiile şi sensurile. În astfel de condiţii distanţa medie intermoleculară creşte foarte mult în raport cu razele moleculelor respective. De exemplu, în cazul diazotului, la 20° şi presiunea de 10^{-2} torr, *drumul liber mijlociu al moleculelor* (distanţa medie parcursă de o moleculă între două ciocniri consecutive) este în jur de 5.10^{-2} cm. Deci, în urma rarefierii, distanţa medie intermoleculară a crescut de circa un milion de ori în raport cu raza moleculelor gazului amintit mai sus.

În condiţiile de temperatură şi presiune menţionate moleculele sînt considerate *punctiforme*, deoarece n-au nici suprafaţă şi nici volum propriu. Deoarece distanţa medie intermoleculară se măreşte în jur de un milion de ori faţă de raza moleculelor, forţele van der Waals se micşorează corespunzător, tinzînd către zero.

Se spune că *un gaz este în stare perfectă* (ideală) *cînd se află la presiune joasă şi la o temperatură superioară celei de fierbere.*

La baza legilor gazelor în stare perfectă se află ipotezele:

— *volumul moleculelor de gaz este neglijabil în raport cu volumul total al gazului*;

— *coeziunea dintre moleculele gazului este nulă.*

Se spune că *un gaz este în stare reală cînd se află la presiune ridicată şi temperatură joasă.*

Oricărui gaz în această stare i se aplică ecuaţia lui van der Waals, numită şi *ecuaţia gazelor reale.*

6.4.1. LEGILE GAZELOR ÎN STARE PERFECTĂ

6.4.1.1. Legea Boyle-Mariotte

Într-un corp de pompă se află 400 l de gaz la presiunea de 1 atm şi la temperatura obişnuită. Cînd presiunea gazului creşte la 2, 4, 8, 10 şi 20 atm, de exemplu, volumul acestuia se va micşora la 200, 100, 50, 40 şi 20 l.

Corespondenţa dintre presiunile şi volumele de mai sus se reprezintă astfel:

p, atm	1,	2,	4,	8,	10,	20;
V, l	400,	200,	100,	50,	40,	20;

de unde

$$1 \text{ atm} \times 400 \text{ l} = 2 \text{ atm} \times 200 \text{ l} = \ldots = 20 \text{ atm} \times 20 \text{ l}$$

sau generalizîndu-se:

$$p_1V_1 = p_2V_2 = \ldots = p_nV_n. \tag{142}$$

Referindu-ne numai la primele două presiuni şi volume se poate scrie:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}. \tag{143}$$

Prin urmare, *la temperatură constantă volumele aceleiaşi mase de gaz sînt invers proporţionale cu presiunile.* Este, de fapt, enunţul legii pe care a descoperit-o fizico-chimistul şi filozoful englez Robert Boyle (1662) şi în mod independent fizicianul francez Edmé Mariotte (1679).

Deoarece relaţia (143) mai poate fi scrisă: $pV = constant$, legea Boyle-Mariotte mai poate fi enunţată astfel: *la temperatură constantă produsul dintre presiunea şi volumul unui gaz este constant.*

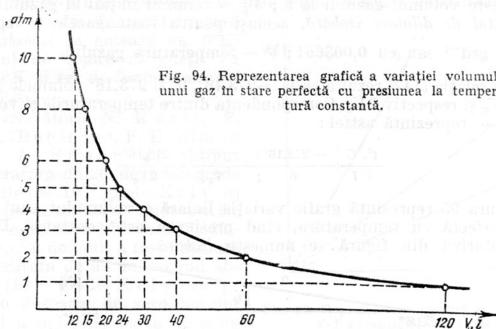


Fig. 94. Reprezentarea grafică a variaţiei volumului unui gaz în stare perfectă cu presiunea la temperatură constantă.

Figura 94 reprezintă variaţia volumului unui gaz în stare perfectă cu presiunea la temperatură constantă.

Deoarece densitatea ρ a unui gaz este invers proporţională cu volumul său:

$$\rho = \frac{m}{V}. \tag{144}$$

volumul V al gazului este:

$$V = \frac{m}{\rho} \cdot \qquad (145)$$

Înlocuindu-se valoarea lui V în relația (143) se poate scrie:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\frac{m}{\rho_2}}{\frac{m}{\rho_1}} = \frac{m}{\rho_2} \cdot \frac{\rho_1}{m} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \cdot \qquad (146)$$

Prin urmare, legea Boyle-Mariotte se mai poate enunța astfel: ***la temperatură constantă presiunile aceleiași mase de gaz sînt direct proporționale cu densitățile respective.***

Legea Boyle-Mariotte este o lege *limită*, aplicîndu-se riguros numai la gazele în stare perfectă. La presiuni ridicate această lege este infirmată.

6.4.1.2. Legea lui Gay-Lussac

Această lege a fost descoperită de fizicianul francez Joseph Louis Gay-Lussac (1802) și se enunță astfel: *la presiune constantă volumul unei mase de gaz variază liniar cu temperatura*:

$$V = V_0 (1 + \alpha t^\circ), \qquad (147)$$

în care:

V este volumul gazului la t°; V_0 — volumul inițial al gazului; α — *coeficientul de dilatare izobară*, același pentru toate gazele și egal cu $\frac{1}{273{,}16}$ grd^{-1} sau cu 0,003661; t° — temperatura gazului.

Din relația (147) rezultă că la −273,16°, 0° și 273,16° volumele gazului sînt 0, V_0 și respectiv $2V_0$. Corespondența dintre temperaturile și volumele gazului se reprezintă astfel:

t°, C	− 273,16°;	0°;	273,16°
V l	0 ;	V_0;	$2V_0$

Figura 95 reprezintă grafic variația liniară a volumului unui gaz în stare perfectă cu temperatura, cînd presiunea este constantă. Dreapta reprezentativă din figură se numește *izobară*.

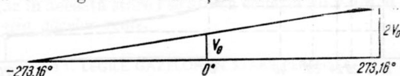


Fig. 95. Reprezentarea grafică a variației volumului unui gaz în stare perfectă cu temperatura la presiune constantă.

Dacă în relația (147) se înlocuiește t° cu t_1^0 și t_2^0 se obțin relațiile:

$$V_1 = V_0 (1 + \alpha t_1^\circ), \qquad (148)$$

$$V_2 = V_0 (1 + \alpha t_2^\circ), \qquad (149)$$

prin împărțirea cărora rezultă:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1 + \alpha t_1^\circ}{1 + \alpha t_2^0} = \frac{273,16 + t_1^\circ}{273,16 + t_2^0}. \tag{150}$$

Dacă sumele $273,16 + t_1^\circ$ și $273,16 + t_2^\circ$ se înlocuiesc cu T_1 și respectiv T_2 se poate scrie:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}, \tag{151}$$

adică *la presiune constantă volumele aceleiași mase de gaz în stare perfectă sînt direct proporționale cu temperaturile absolute.*

Prin urmare, relația (151) mai poate fi scrisă:

$$\frac{V}{T} = \textit{constant.} \tag{152}$$

Figura 96 reprezintă în coordonate V-T izobarele V_1, V_2 și V_3 care alcătuiesc o familie de drepte ce trec prin originea sistemului de axe de coordonate, deosebindu-se între ele numai prin valoarea coeficientului lor unghiular.

Temperatura absolută are numai valori pozitive. Dacă s-ar presupune că temperatura absolută ar avea și valori negative, din relația (151) ar trebui ca și volumele gazului să fie nule, ceea ce este de neconceput. Scara temperaturilor absolute se mai numește scara *termodinamică* sau scara Kelvin. În astfel de scară *zero absolut* se notează cu 0°K, punctul de topire al gheții cu 273,16°K și cel de fierbere al apei 373,16°K.

Cercetătorii N. Kurti, F. N. H. Robinson, F. E. Simon și D. A. Spohr au obținut temperatura de 20 de micrograde absolute ($20 \cdot 10^{-6}$ grade Kelvin) prin demagnetizarea unor nuclee atomice de cupru în condiții adiabatice. Nu de mult a fost obținută temperatura de un micrograd absolut (10^{-6} grade Kelvin), pe care o desparte de zero absolut numai a milioana parte dintr-un grad Kelvin.

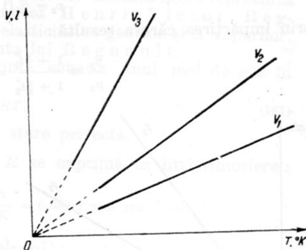


Fig. 96. Reprezentarea grafică în coordonate V-T a izobarelor V_1, V_2 și V_3.

Trebuie subliniat faptul că, în conformitate cu principiul al III-lea al termodinamicii, numit și teorema lui Walther Nernst, zero absolut nu poate fi obținut niciodată, deoarece *cînd temperatura unui sistem tinde către zero, entropia acestuia tinde către o valoare finită.*

6.4.1.3. Legea lui Charles

Această lege a fost descoperită de fizicianul francez J. A. C h a r l e s (1787) şi se enunţă astfel: *la volum constant presiunea unui gaz variază liniar cu temperatura*:

$$p = p_0 (1 + \beta t^\circ), \tag{153}$$

în care:

p este presiunea gazului la t°; p_0 — presiunea iniţială a gazului; β — *coeficientul termic* al gazului egal cu α; t° — temperatura gazului.

Din relaţia (153) rezultă că la −273,16°, 0° şi 273,16°, presiunile gazului sînt 0, p_0 şi respectiv $2p_0$.

Corespondenţa dintre temperaturile şi presiunile gazului se reprezintă astfel:

t°, C	−273,16°;	0°;	273,16
p, atm	0 ;	p_0;	$2p_0$

Figura 97 reprezintă grafic variaţia liniară a presiunii gazului. Dreapta

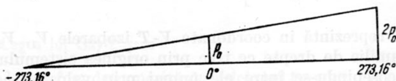


Fig. 97. Reprezentarea grafică a variaţiei presiunii unui gaz în stare perfectă cu temperatura la volum constant.

reprezentativă din figură se numeşte *izocoră*.

Înlocuindu-se în relaţia (153) t° cu t_1° şi t_2 se obţin relaţiile:

$$p_1 = p_0 (1 + \beta t_1^\circ), \tag{154}$$

$$p_2 = p_0 (1 + \beta t_2^\circ), \tag{155}$$

prin împărţirea cărora rezultă:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{1 + \beta t_1^\circ}{1 + \beta t_2^\circ} = \frac{273{,}16 + t_1^\circ}{273{,}16 + t_2^\circ}. \tag{156}$$

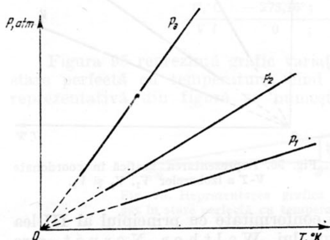


Fig. 98. Reprezentarea grafică în coordonate p-T a izocorelor p_1, p_2 şi p_3.

Deoarece $273{,}16 + t_1^\circ = T_1$ şi $273{,}16 + t_2^\circ = T_2$ se poate scrie:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}, \tag{157}$$

adică *la volum constant presiunile aceleiaşi mase de gaz în stare perfectă sînt direct proporţionale cu temperaturile absolute*.

Figura 98 reprezintă în coordonate p-T izocorele p_1, p_2 şi p_3 care formează o familie de drepte ce trec prin originea sistemului de axe de coordonate, deosebindu-se între ele prin coeficientul lor unghiular.

6.4.1.4. Ecuația gazelor în stare perfectă

Legile gazelor în stare perfectă se pot contopi într-o singură relație numită ecuația gazelor în stare perfectă:

$$pV = p_0 V_0 (1 + \alpha t^\circ). \tag{158}$$

Dacă în această relație α se înlocuiește cu $\frac{1}{273,16}$ și t° cu $T - 273,16$ se poate scrie:

$$pV = p_0 V_0 \left[1 + \frac{1}{273,16}(T - 273,16)\right] = p_0 V_0 \left(1 + \frac{T}{273,16} - \frac{273,16}{273,16}\right) =$$

$$= p_0 V_0 \left(1 + \frac{T}{273,16} - 1\right) = \frac{p_0 V_0 T}{273,16} = p_0 V_0 \alpha T. \tag{159}$$

Dacă masa gazului în stare perfectă rămîne constantă, produsul $p_0 V_0 \alpha$ este constant, deoarece produsul $p_0 V_0$ este constant, potrivit legii Boyle-Mariotte și α este constant, conform legii lui Gay-Lussac.

Cînd masa gazului este egală cu un mol, volumul său molar la 0° și presiunea de 1 atm este, potrivit legii lui Avogadro, volumul molar V_0 al gazului egal cu 22,4 l.

Dacă produsul $p_0 V_0 \alpha$ se înlocuiește cu litera R se poate scrie:

$$pV = RT, \tag{160}$$

în care R este o constantă fizică universală, independentă de compoziția chimică a gazului, numită constanta R a gazelor. Această literă reprezintă inițiala numelui fizico-chimistului francez Henri Victor Regnault care a studiat cu precădere elasticitatea gazelor și a vaporilor. De aceea R se mai numește constanta lui Regnault.

În timp ce relația (160) reprezintă ecuația unui mol de gaz în stare perfectă, ecuația

$$pV = nRT, \tag{161}$$

reprezintă ecuația a n moli de gaz în stare perfectă.

Valoarea numerică a constantei R se exprimă în litri-atmosfere:

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ l/mol}}{273,16^\circ \text{K}} = 0,082 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol}^\circ \text{ K}} = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{grd}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1};$$

în unități ale sistemului internațional (SI):

$$R_{\text{SI}} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 22,4 \text{ m}^3\text{/kmol}}{273,16^\circ\text{K}} = 8,315 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmol.}^\circ\text{K}} = 8,315 \frac{kJ}{\text{kmol}^\circ\text{K}};$$

în unități ale sistemului C.G.S.:

$$R_{\text{CGS}} = \frac{1,013.10^6 \text{ barye}.22400 \text{ cm}^3\text{/mol}}{273,16^\circ\text{K}} = 8,315 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{mol}^\circ\text{K}},$$

sau în calorii (caloria fiind egală cu $4{,}185.10^7$ erg):

$$R = \frac{8{,}315.10^7 \text{ erg/mol°K}}{4{,}185.10^7 \text{ erg}} = \frac{8{,}315}{4{,}185.\text{mol°K}} = \frac{1{,}98 \text{ cal}}{\text{mol°K}},$$

sau

$$R \approx 2 \text{ cal.grd}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Prin urmare, ecuația unui mol de gaz în stare perfectă mai poate fi scrisă:

$$pV = 2T. \tag{162}$$

Raportul dintre constanta R a gazelor și numărul lui A v o g a d r o reprezintă constanta lui B o l t z m a n n (k):

$$k = \frac{R}{N} = \frac{8{,}315.10^3 \text{ J/kmol.°K}}{6{,}022.10^{26} \text{ kmol}^{-1}} = 1{,}38054.10^{-23} \text{ J/°K} = 1{,}38054.10^{-16}\text{erg/°K}.$$

6.4.1.5. Legea presiunilor parțiale

În fiecare dintre cele două recipiente *1* avînd aceeași capacitate și aceeași presiune, se află cîte un gaz A și B în stare perfectă (fig. 99). Prin manevrarea robinetului *2* gazele se omogenizează. Fiecare gaz trecînd de la presiunea inițială p la presiunea parțială $p/2$, presiunea P a amestecului este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente:

$$P = \frac{p}{2} + \frac{p}{2} = p \tag{163}$$

Altfel spus presiunea P a amestecului gazos este egală, de fapt, cu presiunea inițială p, comună ambelor gaze.

Bizuindu-se pe fapte experimentale, J. D a l t o n, a descoperit legea presiunilor parțiale care se enunță astfel: *presiunea unui amestec de gaze în stare perfectă este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor componente.*

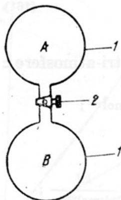


Fig. 99. Verificarea legii lui D a l t o n privind amestecurile gazoase:
1, 1 – baloane de capacitate egală; *2* – robinet.

Dacă, de exemplu, se introduce aer într-un recipient la presiune normală și temperatură obișnuită, potrivit legii lui D a l t o n, presiunea aerului din recipient este egală cu suma presiunilor parțiale ale diazotului, dioxigenului și argonului:

$$p_{\text{aer}} = p_{N_2} + p_{O_2} + p_{\text{Ar}}.$$

Presiunea parțială a fiecărui gaz din acest amestec este proporțională cu procentul său de volum și cu presiunea amestecului:

$$p_{N_2} = 0{,}78 \text{ atm}; \quad p_{O_2} = 0{,}21 \text{ atm}; \quad p_{\text{Ar}} = 0{,}01 \text{ atm}$$

sau

$$p_{N_2} = 592{,}8 \text{ mm Hg}; \quad p_{O_2} = 159{,}6 \text{ mm Hg}; \quad p_{\text{Ar}} = 7{,}6 \text{ mm Hg},$$

de unde

$$p_{aer} = 592{,}8 \text{ mm Hg} + 159{,}6 \text{ mm Hg} + 7{,}6 \text{ mm Hg} = 760 \text{ mm Hg}.$$

Dacă se notează cu p presiunea unui amestec de gaze, cu V volumul său, cu V_1, V_2,... volumele parţiale şi cu n_1, n_2,..., numărul molilor din fiecare gaz în parte, se poate scrie:

$$pV_1 = n_1RT, \tag{164}$$

$$pV_2 = n_2RT, \tag{165}$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$pV = nRT, \tag{166}$$

în care $n = n_1 + n_2 + \ldots$

Prin însumarea relaţiilor de mai sus se poate scrie:

$$p(V_1 + V_2 + \ldots) = (n_1 + n_2 + \ldots)\ RT, \tag{167}$$

de unde

$$V = V_1 + V_2 + \ldots \tag{168}$$

ceea ce reprezintă relaţia prin care se exprimă legea lui Amagat: *volumul unui amestec alcătuit din gaze în stare perfectă este egal cu suma volumelor parţiale.*

6.4.2. GAZE ÎN STARE REALĂ

Comprimîndu-se dihidrogenul şi diazotul la 3 600 *atm* concentraţia primului creşte numai de 1 040 de ori şi ultimului gaz numai de 710 ori, în loc să crească de 3 600 ori potrivit legii Boyle-Mariotte.

Figura 100 reprezintă variaţia produsului pV cu presiunea. În cazul diazotului acest produs scade iniţial şi apoi creşte, în timp ce în cazul dihidrogenului creşte continuu. De aceea dihidrogenul este considerat ca un gaz *mai mult decît perfect* adică se poate comprima mai mult decît prevede legea Boyle-Mariotte. Heliul se comportă ca şi dihidrogenul, fiind, de asemenea, un gaz mai mult decît perfect.

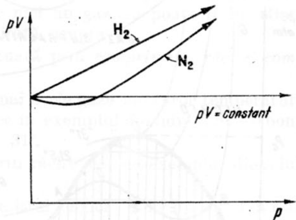


Fig. 100. Reprezentarea grafică a variaţiei produsului pV în raport cu presiunea.

6.4.2.1. Ecuaţia lui van der Waals

Dacă în ecuaţia unui mol de gaz în stare perfectă se adaugă presiunii p termenul $\frac{a}{V^2}$ numit corecţie a presiunii, iar din volumul V se scade termenul b, numit corecţie a volumului, *covolum* sau cvadruplu al volumului molecular, rezultă ecuaţia:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \tag{169}$$

Aceste corecţii au fost efectuate de v a n d e r W a a l s (1873) şi de aceea ecuaţia respectivă îi poartă numele, aplicîndu-se atît gazelor reale cît şi lichidelor deasupra punctelor lor de fierbere.

Cînd gazul are o presiune mică şi un volum mare, corecţiile respective tinzînd către zero, sînt neglijabile, astfel încît ecuaţia lui v a n d e r W a a l s devine ecuaţia unui mol de gaz în stare perfectă:

$$(p + 0)(V - 0) = RT, \tag{170}$$

care este un caz particular al ecuaţiei precedente.

Prin efectuarea înmulţirilor, prin ordonarea termenilor în raport cu puterile descrescătoare ale lui V şi prin împărţire cu p ecuaţia lui v a n d e r W a a l s devine:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0, \tag{171}$$

fiind de gradul trei în V. Coeficienţii fiind reali, ecuaţia de mai sus are una sau trei rădăcini reale. De aceea, în funcţie de temperatură, pentru o presiune dată, gazul are unul sau trei volume.

Figura 101 reprezintă izotermele dioxidului de carbon la diferite temperaturi. În abscisă se iau volumele gazului şi în ordonată presiunile.

La 100° gazul are un volum V relativ mare, astfel încît corecţiile de presiune şi volum sînt foarte mici, practic neglijabile, astfel încît izoterma respectivă este o ramură de hiperbolă echilaterală. La 50° corecţiile de presiune şi volum fiind aproape neglijabile, izoterma corespunzătoare se aseamănă cu o hiperbolă echilaterală. Pînă la temperatura de 31°, numită *temperatură critică* a dioxidului de carbon, fiecărei valori a presiunii îi corespunde un singur volum.

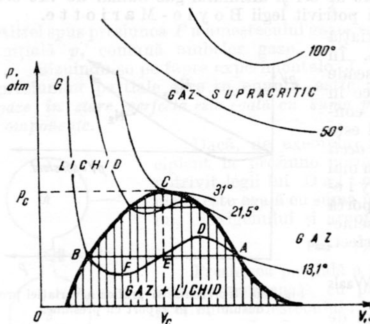


Fig. 101. Reprezentarea izotermelor dioxidului de carbon la diferite temperaturi.

Prin temperatură critică se înţelege temperatura deasupra căreia oricît de mare ar fi presiunea exercitată asupra gazului, acesta nu se lichefiază. De aceea deasupra acestei temperaturi izotermele gazului se numesc izoterme B o y l e - M a r i o t t e, spre deosebire de izoterma de la 31° care se numeşte izotermă *critică*. Deasupra punctului critic orice substanţă se află în stare de *fluid supracritic*.

În punctul critic presiunea, volumul şi densitatea se numesc presiune *critică*, p_c, volum *critic*, V_c şi densitate *critică*, d_c. În punctul critic rădă-

cinile ecuaţiei lui van der Waals sînt egale cu volumul critic ($x_1 = x_2 = x_3 = V_c$), astfel încît ecuaţia lui van der Waals mai poate fi scrisă:

$$(V - V_c)^3 = 0 . \qquad (172)$$

Presiunea critică, volumul critic şi temperatura critică se numesc *constante critice.*

Dedesubtul punctului critic, pentru fiecare valoare a presiunii, corespund trei volume pentru acelaşi gaz, iar izotermele la diferite temperaturi (21,5°, 13,1° etc.) se numesc izoterme van der Waals.

Lichefierea dioxidului de carbon la 13,1° a fost studiată de fizicianul englez Thomas Andrews (1869). Ea începe în punctul *A* şi ia sfîrşit în punctul *B*, presiunea fiind egală în ambele puncte. Dacă dioxidul de carbon lichefiat este comprimat în continuare, izoterma de la 13,1° este continuată de porţiunea *BG* care este aproape paralelă cu axa presiunilor. Suprafaţa haşurată în figură reprezintă domeniul în care CO_2 gazos şi CO_2 lichefiat coexistă. În acest domeniu sistemul fiind eterogen, ecuaţia lui van der Waals nu se poate aplica.

6.4.2.2. Lichefierea gazelor

Pînă în 1869, cînd Th. Andrews a reuşit să lichefieze CO_2, gazele erau grupate în două categorii: *lichefiabile* (coercibile) şi *nelichefiabile* (necoercibile). După această realizare s-a demonstrat pe cale experimentală că deasupra punctului său critic nici un gaz nu poate fi lichefiat, oricît de mare ar fi presiunea exercitată asupra sa.

Lichefierea gazelor poate fi efectuată prin *comprimare, răcire, comprimare-răcire* şi *detentă.*

Prin comprimare se lichefiază numai acele gaze ale căror temperaturi critice sînt superioare celei obişnuite, ca în exemplul dioxidului de carbon, a cărui temperatură critică este de 31°.

Unele gaze se lichefiază numai prin răcire ca, de exemplu, dioxidul de sulf, cînd este răcit la –10°.

Prin comprimare-răcire fizico-chimistul englez Michael Faraday a lichefiat toate gazele cunoscute pînă la el, cu excepţia dihidrogenului dioxidului de carbon, metanului etc.

Prin *detentă* (destindere) *un gaz trece brusc de la presiune ridicată şi volum mic la presiune joasă şi volum mare.* Dacă detenta are loc la temperatura obişnuită, toate gazele se răcesc, în afară de dihidrogen şi heliu care se încălzesc. Răcirea unui gaz în cursul detentei poartă numele de efect Joule-Thomson *de răcire,* iar încălzirea dihidrogenului şi heliului se numeşte efect Joule-Thomson *de încălzire.* Dihidrogenul şi heliul pot fi şi ele răcite, cu condiţia ca detenta acestora să aibă loc la temperaturi cît mai joase.

6.5. PLASMA

Fiind numită uneori și *cea de a patra stare de agregare a materiei, plasma este un gaz ionizat, în a cărui unitate de volum numărul ionilor pozitivi este egal sau aproape egal cu cel al ionilor negativi.* Această denumire i-a fost dată de fizico-chimistul american Irving Langmuir (1929), neavînd nici o legătură cu plasma celulară (citoplasma).

Plasma reprezintă cea mai răspîndită formă de existență a materiei, alcătuind 99% din substanța întregului univers. Stelele, nebuloasele, ionosfera, aurorele polare, fulgerele și flăcările, ale căror temperaturi sînt foarte înalte, sînt formate din plasmă.

Gradul de ionizare[1] în gazele rarefiate din tuburile necesare pentru descărcări electrice este sub 10^{-4}, în ionosferă mult mai mic, iar în spațiul interstelar aproape nul. Pe de altă parte în stele gazele componente sînt foarte condensate și ionizate integral, astfel încît gradul de ionizare este egal cu unitatea.

Densitatea ionilor pe cm^3 este în stelele obișnuite de ordinul 10^7, iar în stelele albe, pitice, de ordinul 10^{32}.

Cu ajutorul plasmei energeticienii întrevăd posibilitatea dirijării reacțiilor termonucleare. În acest scop trebuie realizate simultan două condiții : o temperatură a plasmei de $3 . 10^8 - 10^9$ grade și o densitate de $3 . 10^{11}$ ioni pe cm^3. Fiecare dintre aceste condiții a fost realizată în parte, urmînd ca în viitorul apropiat să fie realizate și simultan.

Tuburile fluorescente, tuburile cu catod rece, laserul cu gaz, motorul magnetohidrodinamic cu plasmă și plasmatronul (cuțitul electric) sînt principalele aplicații ale plasmei în tehnica actuală. De exemplu, plasmatronul se utilizează în sudura autogenă a metalelor și la tăierea metalelor foarte dure, iar motorul magnetohidrodinamic servește la propulsarea rachetelor în cosmos.

7

NOȚIUNI DE CINETICĂ CHIMICĂ

În reacția $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$ viteza v_1 a reacției de formare a HI este proporțională cu produsul concentrațiilor molare ale celor două substanțe care interacționează :

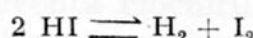
$$v_1 = k_1\ [H_2]\ [I_2]\ ,$$

[1] *Gradul de ionizare este raportul dintre numărul ionilor n_i și numărul total n_t al particulelor dintr-un cm^3 de gaz :*

$$g_i = \frac{n_i}{n_t}\ . \qquad (173)$$

k_1 fiind o constantă de proporţionalitate numită *constantă de viteză* a reacţiei : $H_2 + I_2 \rightarrow 2\,HI$, în care $[H_2] = [I_2] = 1$.

În cursul disociaţiei termice a HI :



$$2\,HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

viteza de reacţie v_2 este :

$$v_2 = k_2\,[HI]^2$$

în care k_2 este constanta de viteză a reacţiei : $2HI \rightarrow H_2 + I_2$.

La echilibru :

$$v_1 = v_2\,,$$

sau :

$$k_1\,[H_2]\,[I_2] = k_2\,[HI]^2\,,$$

de unde

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]}\,.$$

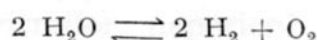
Cînd temperatura este constantă, raportul $\frac{k_1}{k_2}$ este constant şi egal cu constanta K de echilibru :

$$\frac{k_1}{k_2} = K\,. \qquad (174)$$

Echilibrul chimic de mai sus este un echilibru *dinamic*, formarea HI şi disociaţia sa termică avînd loc cu aceeaşi viteză.

7.1. LEGEA ACŢIUNII MASELOR

Cercetătorii norvegieni, matematicianul C. M. G u l d b e r g şi chimistul P. W a a g e, au descoperit în 1864 legea acţiunii maselor, numită de aceea şi legea G u l d b e r g şi W a a g e : *la echilibru chimic între produsul concentraţiilor substanţelor rezultate şi produsul concentraţiilor substanţelor intrate într-o reacţie chimică există un raport constant.* De exemplu, în cazul disociaţiei termice a apei şi a carbonatului de calciu :



$$2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_2 + O_2$$



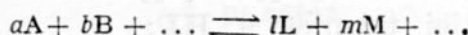
$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

constantele de echilibru sînt :

$$K = \frac{[H_2]^2\,[O_2]}{[H_2O]^2} \text{ şi}$$

$$K = \frac{[CaO]\,[CO_2]}{[CaCO_3]}\,.$$

În cazul reacţiei reversibile generale:



$$aA + bB + \ldots \rightleftharpoons lL + mM + \ldots$$

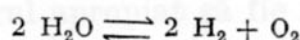
constanta de echilibru este:

$$K = \frac{[L]^l [M]^m \ldots}{[A]^a [B]^b \ldots} \tag{175}$$

Cînd reacţia chimică are loc în fază gazoasă concentraţiile molare pot fi înlocuite cu presiunile parţiale, deoarece acestea din urmă sînt proporţionale cu concentraţiile. De exemplu, în cazul disociaţiei termice a HI, înlocuindu-se K prin K_p se poate scrie:

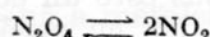
$$K_p = \frac{p_{H_2} \cdot p_{I_2}}{p_{HI}^2}.$$

Echilibrele chimice în fază gazoasă sînt de două feluri: *fără şi cu variaţia numărului de molecule* (moli). În primul caz în ambii membri ai ecuaţiei chimice numărul moleculelor (molilor) este acelaşi, ca de exemplu, în sinteza HI. Dintre reacţiile cu variaţia numărului de molecule (moli) se menţionează disociaţia termică a apei:



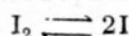
$$2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ H_2 + O_2$$

a tetroxidului de diazot:



$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

şi a moleculelor I_2 în atomi de I:



$$I_2 \rightleftharpoons 2I$$

Înlocuindu-se în reacţiile de mai sus K prin K_p şi concentraţiile molare ale substanţelor prin presiunile lor parţiale, se poate scrie:

$$K_p = \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}; \quad K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}; \quad K_p = \frac{p_I^2}{p_{I_2}}.$$

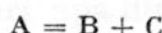
7.2. VITEZA DE REACŢIE

Prin viteză de reacţie se înţelege numărul moleculelor transformate chimic în unitatea de timp.

După cum s-a amintit mai înainte, viteza de reacţie este proporţională cu produsul concentraţiilor substanţelor care interacţionează chimic. Pe de altă parte interacţiunea chimică a moleculelor este condiţionată de

ciocnirea dintre ele, iar frecvenţa ciocnirilor, adică numărul lor în unitatea de timp, este proporţională cu produsul concentraţiilor.

Reacţia în care o moleculă A se descompune în două molecule diferite B şi C:



$$A = B + C$$

se numeşte *monomoleculară* (de ordinul I). La temperatură constantă viteza reacţiei este proporţională cu concentraţia substanţei A. Odată cu micşorarea [A] viteza de reacţie descreşte, tinzînd către zero:

$$v = -\frac{dA}{dt}, \tag{176}$$

sau

$$-\frac{dA}{dt} = k\,[A], \tag{177}$$

în care k este constanta de viteză. Notîndu-se cu n_0 şi n numărul moleculelor la momentul iniţial ($t = 0$) şi respectiv la momentul t şi separîndu-se variabilele, se poate scrie:

$$-\frac{dn}{dt} = k\,dt, \tag{178}$$

Prin integrare între limitele n_0 şi n şi respectiv zero şi t:

$$-\int_{n_0}^{n} \frac{dn}{dt} = k\int_{0}^{t} dt, \tag{179}$$

se obţine:

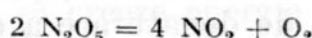
$$\ln n = -kt + C, \tag{180}$$

în care C este o constantă de integrare. Se obţine astfel o ecuaţie exponenţială:

$$n = n_0 e^{-kt}, \tag{181}$$

în care e este baza logaritmilor neperieni ($2 < e < 3$).

Prin urmare, la o creştere a timpului în progresie aritmetică numărul moleculelor din substanţa A descreşte în progresie geometrică. Dezintegrarea radioactivă şi descompunerea moleculelor de pentoxid de diazot în dioxid de diazot şi dioxigen:



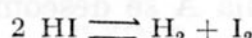
$$2\,N_2O_5 = 4\,NO_2 + O_2$$

sînt exemple de reacţii monomoleculare.

Cînd interacţionează două molecule A şi B reacţia se numeşte *bimoleculară* (de ordinul al II-lea). În acest caz viteza de reacţie este:

$$v = k[A]\,[B].$$

Un exemplu de reacție bimoleculară este descompunerea termică a HI în dihidrogen și diiod :



$$2\ HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

deoarece

$$v_1 = k_1\ [HI]^2$$

ordinul reacției este 2.

În reacția :



$$aA + bB + cC \longrightarrow \text{Produși de reacție}$$

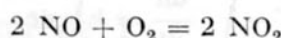
a cărei viteză de reacție este :

$$v = k\ [A]^a\ [B]^b\ [C]^c$$

ordinul total al reacției $a + b + c$.

Cînd interacționează trei molecule A, B, C, reacția se numește *trimoleculară*. Probabilitatea unei ciocniri trimoleculare fiind aproape de o mie de ori mai mică decît a unei ciocniri bimoleculare, în condiții identice de presiune și temperatură, existența unor reacții mai mult decît trimoleculare este de neconceput.

Un exemplu de reacție trimoleculară este oxidarea oxidului de azot la dioxid de azot :



$$2\ NO + O_2 = 2\ NO_2$$

7.2.1. FACTORI CARE DETERMINĂ VITEZA DE REACȚIE

Viteza de reacție este influențată atît de compoziția chimică și de starea de agregare a reactanților, cît și de temperatură, presiune, catalizatori și de unele raze ionizante ca, de exemplu razele ultraviolete, X și radioactive.

7.2.1.1. Temperatura

Conform regulii lui v a n ' t H o f f, viteza de reacție se dublează și chiar se triplează pentru fiecare creștere a temperaturii cu 10°. La unele substanțe macromoleculare viteza de reacție crește și mai mult cu temperatura. De exemplu, viteza de denaturare a ovalbuminei, pentru fiecare creștere a temperaturii cu 10°, se mărește de circa 50 de ori. La *poichiloterme* (gr. *poichilos*, diferit + gr. *thermos*, cald), temperatura corpului este influențată de temperatura mediului înconjurător, deoarece mecanismele fiziologice de termoreglare lipsesc sau sînt foarte puțin dezvoltate. În acest grup intră animalele așa-zise cu sînge rece : nevertebrate, pești,

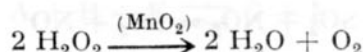
broaște și reptile. La *homeoterme* (gr. homoios, același + *thermos*) temperatura corpului rămîne aproape constantă, nefiind influențată de cea a mediului înconjurător, deoarece astfel de animale au unele mecanisme de termoreglare foarte dezvoltate. Din acest grup fac parte animalele așa-zise cu sînge cald (păsările și mamiferele).

Păstrarea alimentelor perisabile la temperaturi joase se datorește faptului că la astfel de temperaturi, apa din alimentele respective îngheață, viteza reacțiilor de descompunere descrește și denaturarea nu poate avea loc.

7.2.1.2. Catalizatorii

Chimistul suedez Jakob Jöns Berzelius a introdus în 1836 noțiunea de *cataliză* (gr. *katalysis*, descompunere). Acesta susținea că *un catalizator este o substanță care, fiind prezentă în cantități foarte mici și uneori chiar infime, determină reacția dintre anumite substanțe reactante.* În general, numărul reacțiilor catalizate este foarte mare în raport cu cel al reacțiilor necatalizate. Este foarte plauzibil ca și acestea din urmă să fie, de fapt, catalizate, însă catalizatorii respectivi să nu fie cunoscuți încă.

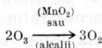
Definiția lui Berzelius, axată pe concepția idealistă, potrivit căreia catalizatorii ar exercita o „acțiune la distanță" asupra reactanților, a fost reconsiderată ulterior, susținîndu-se că, de fapt, catalizatorii participă efectiv la reacții, regenerîndu-se însă cantitativ și calitativ la sfîrșitul acestora. De exemplu, dioxidul de mangan în cantități *nestoechiometrice* catalizează descompunerea peroxidului de dihidrogen:



$$2\ H_2O_2 \xrightarrow{(MnO_2)} 2\ H_2O + O_2$$

regenerîndu-se cantitativ și calitativ la sfîrșitul reacției.

Chimistul german Wilhelm Ostwald susținea în 1894 că *un catalizator este o substanță care mărește viteza unei reacții.* Potrivit definiției sale, Ostwald considera că, de fapt, reacțiile au loc și în absența catalizatorilor însă într-un interval de timp mai lung. Altfel spus catalizatorii înlesnesc numai reacții *termodinamic posibile*, adică acele reacții care se desfășoară și în absența catalizatorilor dar cu viteze mai mici. De exemplu, ozonul se transformă în dioxigen în prezența dioxidului de mangan sau a alcaliilor:



$$2O_3 \xrightarrow[\text{(alcalii)}]{(MnO_2)\ \text{sau}} 3O_2$$

Transformarea dioxigenului în ozon nu poate fi catalizată, necunoscîndu-se încă substanța care ar putea să îndeplinească rolul de catalizator, deoarece în acest caz ar trebui să creeze energie din nimic, contrazicîndu-se astfel legea conservării energiei.

Un catalizator grăbește numai stabilirea unui echilibru chimic, neputînd nici să-l deplaseze și nici să schimbe valoarea constantei K de echilibru.

Referindu-se la *mecanismul* catalizei, Svante Arrhenius, susținea în 1889 că moleculele care interacționează chimic au o cantitate de energie, numită *energie de activare* (E), superioară celei medii, care figurează în ecuația exponențială ce-i poartă numele:

$$k = A_0 e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (182)$$

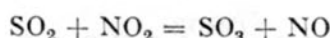
în care: k este constanta de viteză (viteza specifică); A_0 — un factor de proporționalitate; R — constanta universală, egală cu $8{,}315 \cdot 10^3 \frac{J}{kmol^\circ K}$; T — temperatura absolută.

Catalizatorii micșorează energia de activare a reacțiilor. De exemplu, energia de activare a reacției ($2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$) fiind de 44,3 kcal/mol, este micșorată de Au la 25 kcal/mol și de Pt la 14 kcal/mol. Energia de activare a reacției ($2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$) fiind de 18 kcal/mol, este micșorată de Pt la 12 kcal/mol și de *catalază*[1] la 5,5 kcal/mol.

Orice catalizator este *specific*, adică acționează totdeauna asupra aceluiași *substrat*.

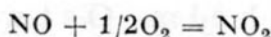
Cînd substratul și catalizatorul se află în aceeași stare de agregare, cataliza se numește *omogenă*. Aceasta, la rîndul ei, este de două feluri: *omogenă în fază gazoasă și omogenă în fază lichidă*.

Un exemplu de cataliză omogenă în fază gazoasă este oxidarea dioxidului de sulf la trioxid în prezența oxizilor de azot, folosită la fabricarea H_2SO_4. În această reacție SO_2 este oxidat la SO_3 pe seama dioxidului de azot care este redus la oxid de azot:



$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$$

care este, la rîndul lui, oxidat de dioxigenul din aer la dioxid de azot:



$$NO + 1/2O_2 = NO_2$$

Un exemplu de cataliză omogenă lichidă este obținerea etilenei din sulfat acid de etil prin acțiunea catalizatorului H_2SO_4 asupra substratului format din C_2H_5OH.

În cataliza eterogenă catalizatorul este de regulă în stare solidă și substratul în altă stare de agregare.

Pe suprafața catalizatorilor în stare solidă sînt adsorbiți atomi, ioni sau molecule din mediul înconjurător.

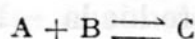
Substanțele care grăbesc stabilirea echilibrului chimic se numesc catalizatori *pozitivi* (propriu-ziși), spre deosebire de alte substanțe care o întîrzie, numindu-se catalizatori *negativi* (inhibitori).

De exemplu, hidrochinona, alcoolul benzilic și manitolul sînt inhibitori ai oxidării ionului sulfit la ion sulfat.

---

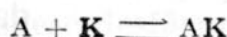
[1] Catalaza este o enzimă care catalizează descompunerea peroxidului de dihidrogen în apă și dioxigen. Se cunosc: catalaza *sanguină*, catalaza *salivară* etc.

Catalizatorul reacţionează cu moleculele A sau B ale substratului, dînd produşi intermediari. De exemplu, în reacţia necatalizată :



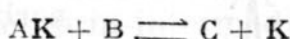
$$A + B \rightleftharpoons C$$

catalizatorul K reacţionează cu A în următoarea reacţie parţială, dînd produsul intermediar AK :



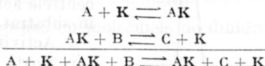
$$A + K \rightleftharpoons AK$$

care interacţionează, la rîndul său, cu reactantul B :



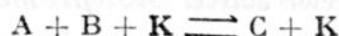
$$AK + B \rightleftharpoons C + K$$

Vitezele reacţiilor parţiale de mai sus sînt mai mari decît cea a reacţiei necatalizate. Însumîndu-se reacţiile parţiale, rezultă :



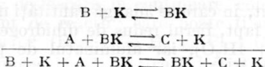
$$\begin{array}{c} A + K \rightleftharpoons AK \\ AK + B \rightleftharpoons C + K \\ \hline A + K + AK + B \rightleftharpoons AK + C + K \end{array}$$

sau



$$A + B + K \rightleftharpoons C + K$$

Cînd catalizatorul ar fi reacţionat cu B :



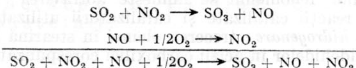
$$\begin{array}{c} B + K \rightleftharpoons BK \\ A + BK \rightleftharpoons C + K \\ \hline B + K + A + BK \rightleftharpoons BK + C + K \end{array}$$

sau



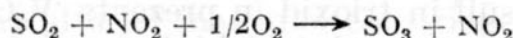
$$A + B + K \rightleftharpoons C + K$$

De exemplu, oxidarea SO_2 la SO_3 în prezenţa NO_2 se reprezintă astfel :



$$\begin{array}{c} SO_2 + NO_2 \longrightarrow SO_3 + NO \\ NO + 1/2O_2 \longrightarrow NO_2 \\ \hline SO_2 + NO_2 + NO + 1/2O_2 \longrightarrow SO_3 + NO + NO_2 \end{array}$$

sau



$$SO_2 + NO_2 + 1/2O_2 \longrightarrow SO_3 + NO_2$$

Teoria centrelor active, elaborată de J. B. Taylor în 1926, susţine că activitatea catalitică este concentrată numai în anumite puncte de pe suprafaţa catalizatorului numite *centre active*. S. Z. Roghinski a subliniat în 1930 că în astfel de centre există părţi eterogene din reţeaua cristalină a catalizatorului (muchii sau colţuri ale cristalelor submicroscopice).

Potrivit teoriei lui Irving Langmuir (1916), în cataliza eterogenă reacţia se produce la nivelul centrelor de pe suprafaţa catalizatorului (fig. 102), unde sînt adsorbiţi atomii, ionii sau moleculele substratului.

Adsorbţia este de două feluri : prin forţe van der Waals şi activată care se mai numeşte *chimiosorbţie* sau *chemosorbţie*.

Adsorbţia prin intermediul forţelor van der Waals este instantanee şi se produce la temperaturi joase. De exemplu, adsorbţia pe Cr_2O_3 a dioxigenului sau a diazotului are loc la $-183°$ cu degajarea unei cantităţi de căldură de 4 kcal/mol.

Adsorbţia activată este lentă şi în cursul ei se degajă o cantitate de căldură mai mare decît în adsorbţia prin forţe van der Waals, datorită interacţiunii chimice a atomilor din centrele active cu moleculele reactanţilor. Chimiosorbţia se produce în cataliza eterogenă, fiind urmată de *desorbţie* care înseamnă desprinderea produşilor de reacţie din centrele active şi răspîndirea lor în substrat.

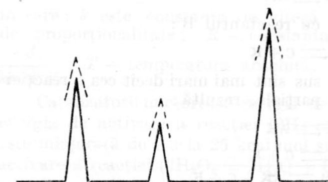


Fig. 102. Adsorbţia atomilor, ionilor sau moleculelor substratului la nivelul centrelor active.

Activitatea unor catalizatori poate fi mărită prin adăugarea unor substanţe numite *promotori* (activatori). De exemplu, aluminatul de potasiu 2% este un activator al fierului redus în cursul sintezei amoniacului. Mai precis, in sinteza acestuia se utilizează catalizatorul A. Mittasch, alcătuit din Fe_3O_4 topit, în care se adaugă cantităţi mici de K_2O şi Al_2O_3. Catalizatorul este, de fapt, fierul redus de dihidrogenul intrat în reacţie ($Fe_3O_4 + 4H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O$), iar aluminatul de potasiu provine din interacţiunea Al_2O_3 cu K_2O.

Activitatea unor catalizatori poate fi micşorată sau chiar anihilată prin blocarea centrelor lor active. De exemplu, H_2S, PH_3 şi AsH_3 reacţionează cu atomii de la suprafaţa catalizatorilor, formîndu-se compuşi şi blocîndu-se centrele active. Deoarece gazele amintite au o comportare similară otrăvurilor, fenomenul se numeşte „otrăvirea" catalizatorilor.

Principalele reacţii catalizate şi catalizatorii utilizaţi sînt:

— reacţii de *hidrogenare*: trecerea oleinei în stearină în prezenţa Ni redus; trecerea aldehidelor în acizii carboxilici corespunzători în prezenţa ZnO, MnO etc.;

— reacţii de *oxidare* cu dioxigen atmosferic sau cu dioxigen pur: trecerea dioxidului de sulf în trioxid în prezenţa V_2O_5, Fe_2O_3, Cr_2O_3 etc.; trecerea metanolului în metanal (aldehidă formică) în prezenţa Pt pe suport;

— reacţii de *hidroliză*: trecerea amidonului şi celulozei în glucoză în prezenţa H_2SO_4 diluat;

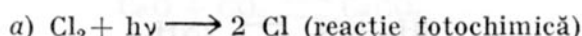
— reacţii de *cracare*: trecerea petrolului în alcani gazoşi (CH_4, C_2H_6 etc.) şi benzine în prezenţa silicatului de aluminiu;

— reacţii de *polimerizare*: trecerea acetilenei în vinilacetilenă în prezenţa sărurilor de Cu monovalent şi în benzen în prezenţa unui catalizator pe bază de Ni.

Catalizatorii sînt prezenţi şi în organismele vii. În acest caz cataliza se numeşte *biocataliză*, iar catalizatorii respectivi poartă numele de *biocatalizatori*. În grupul biocatalizatorilor intră *vitaminele*, *hormonii* şi *enzimele* (fermenţii).

În organismele vii mai ales enzimele sînt activate de anumite elemente care există în cantități foarte mici sau chiar infime și, de aceea, se numesc *oligoelemente* (microelemente) : F, Br, I, As, Si, B, Cu, Mg, Zn, Al, Pb, Ti, Mo, Mn, Fe, Co, Ni etc.

Unele raze ionizante înlesnesc desfășurarea unor reacții chimice, fără a avea însă rol catalitic. De exemplu, în timp ce la lumină difuză formarea HCl din H_2 și Cl_2 este lentă, la lumină solară această reacție este explozivă. Combinarea H_2 cu Cl_2 are loc prin intermediul unor reacții numite *înlănțuite*. Prima etapă a reacției este *fotochimică* și are loc sub influența razelor ultraviolete solare :



a) $Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\ Cl$ (reacție fotochimică)

Atomii de Cl reacționează cu moleculele de dihidrogen, formîndu-se HCl, și H atomic :



b) $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$

Atomii de H reacționează cu moleculele de diclor, luînd naștere HCl și Cl atomic :



c) $H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl$

Reacția înlănțuită se desfășoară în continuare, conform schemelor $b + c$, sub forma unui „lanț de reacții" care poate fi uneori întrerupt prin „reacții de întrerupere" ($H + H \rightarrow H_2$ și $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$).

Pentru fiecare moleculă Cl_2, activată inițial, ia naștere un lanț de 10^5 molecule de HCl.

Reacțiile înlănțuite se desfășoară și sub acțiunea razelor infraroșii și chiar sub acțiunea unor catalizatori.

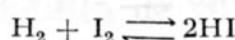
Teoria reacțiilor înlănțuite a fost elaborată de N. N. Semionov, C. J. Hinshelwood, L. Pauling, S. Z. Roghinski, F. F. Volkenstein etc.

7.2.1.3. Principiul lui Le Chatelier

Numit și „principiul celei mai mici constrîngeri", acest principiu se aplică echilibrelor chimice, enunțîndu-se astfel : *cînd una dintre condițiile care determină un echilibru chimic se schimbă, echilibrul este deplasat astfel încît tinde să anihileze schimbarea respectivă.*

Principalele condiții care determină un echilibru chimic sînt : *concentrația*, *temperatura* și *presiunea*.

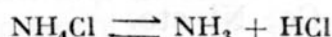
Referitor la influența concentrației, poate fi dată ca exemplu reacția de combinare a dihidrogenului cu diiodul, reprezentată prin ecuația chimică :



$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

La creșterea $[H_2]$ sau $[I_2]$ echilibrul chimic de mai sus se deplasează în sensul săgeții de sus, cu o creștere corespunzătoare a $[HI]$; în caz contrar echilibrul respectiv se deplasează invers, odată cu disociația termică a cantității de HI în exces.

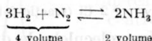
Cînd temperatura crește, cantitatea de căldură în exces este consumată. De exemplu, prin creșterea temperaturii disociația termică a clorurii de amoniu :



$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

este favorizată, echilibrul chimic deplasîndu-se spre dreapta, deoarece creșterea temperaturii determină o creștere mai mult a vitezei reacției directe și mai puțin a vitezei reacției inverse.

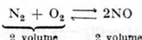
Cînd reactanții sînt în stare gazoasă, echilibrul chimic este determinat și de presiune. De exemplu, în sinteza amoniacului :



$$\underbrace{3H_2 + N_2}_{4\ \text{volume}} \rightleftharpoons \underbrace{2NH_3}_{2\ \text{volume}}$$

reacția directă (→) este favorizată de creșterea presiunii, iar reacția inversă (←) de micșorarea acesteia.

În reacția de oxidare a diazotului la oxid de azot :



$$\underbrace{N_2 + O_2}_{2\ \text{volume}} \rightleftharpoons \underbrace{2NO}_{2\ \text{volume}}$$

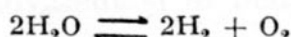
numărul molilor reactanților fiind egal cu cel al produșilor de reacție, echilibrul chimic nu este influențat de variația presiunii. Prin urmare, *echilibrul chimic* este influențat de variația presiunii numai cînd volumul V al produșilor de reacție este mai mic decît suma volumelor $v_1 + v_2$ ale gazelor reactante ($V < v_1 + v_2$).

8

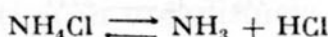
NOȚIUNI DE TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

8.1. DISOCIAȚIA TERMICĂ

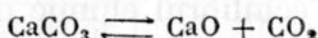
Prin încălzire unele substanțe ca, de exemplu : H_2O, NH_4Cl și $CaCO_3$ se descompun în substanțe mai simple decît ele care prin răcire se recombină, refăcîndu-se substanțele inițiale :



$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$



$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$



$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

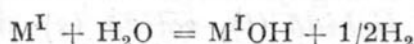
Descompunerea unei substanțe prin încălzire în două substanțe mai simple decît ea care se recombină prin răcire se numește disociație termică.

Gradul de disociație termică α este raportul dintre numărul moleculelor sau molilor disociați și numărul lor inițial. De exemplu, dacă dintr-o sută de molecule sau moli de substanță disociază termic 35 de molecule sau moli, valoarea lui α este:

$$\alpha = \frac{35}{100} = 0,35 = 35\,\%,$$

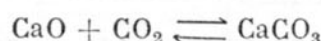
fiind cuprinsă între 1% și 100%.

Reacția metalelor alcaline (M^I) cu apa:



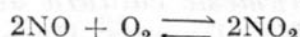
$$M^I + H_2O = M^IOH + 1/2H_2$$

carbonatarea CaO:



$$CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$$

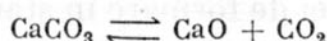
și oxidarea oxidului de azot la dioxid:



$$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$$

sînt exemple de reacții în care se degajă căldură și, de aceea, se numesc *reacții exoterme*.

Disociația termică a $CaCO_3$:



$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

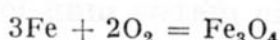
și descompunerea termică a HgO:



$$HgO = Hg + 1/2O_2$$

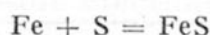
sînt exemple de reacții în care căldura este absorbită și de aceea se numesc *reacții endoterme*.

Efectul termic (căldura de reacție) *este cantitatea de căldură degajată sau absorbită într-o reacție chimică.* Căldura de reacție depinde de compoziția chimică a reactanților. De exemplu, căldura reacției:



$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$$

este de aproape 12 ori mai mare decît cea a reacției:



$$Fe + S = FeS$$

Căldura de reacție depinde, de asemenea, de starea de agregare a reactanților, de temperatură și de presiune. Ea se reprezintă în cal(kcal)/mol de substanță formată sau descompusă în reacție.

Cînd reactanții și produșii de reacție sînt în stare gazoasă, căldura de reacție este: *sub presiune constantă* (ΔH) și *sub volum constant* (ΔE).

În general $\Delta H > \Delta E$, deoarece:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V\Delta n, \quad (183)$$

în care: p este presiunea; V — variația volumului V al unui mol de gaz, considerat în stare perfectă, care se degajă în reacție; n — variația numărului n al molilor de gaz în unitatea de volum.

Cele două feluri de călduri de reacție sînt egale între ele:

$$\Delta H = \Delta E, \quad (184)$$

13 – c. 511

numai cînd : — variația volumului este nulă ($\Delta V = 0$), reactanții și produșii de reacție fiind solizi sau lichizi;

— numărul molilor de gaz rămîne constant în cursul reacției ($\Delta n = 0$)

Într-o reacție exotermă cantitatea de căldură degajată este precedată de semnul minus (—), iar cea absorbită într-o reacție endotermă de semnul plus (+).

Determinarea căldurilor de reacție se poate face pe cale *calorimetrică.*

O ecuație termochimică este acea ecuație chimică în care se menționează cantitatea de căldură degajată sau absorbită, precizîndu-se și starea de agregare : *gazoasă* (*g*), *lichidă* (*l*), *solidă* (*s*) și pentru soluția apoasă (*aq*). De exemplu, oxidarea sulfului la dioxid de sulf se reprezintă astfel :



$$S(s) + O_2(g) = SO_2(g); \qquad \Delta H = -70,92 \text{ kcal/mol}$$

Căldură de formare se numește căldura de reacție în care se formează o substanță compusă direct din elemente. De exemplu, căldura de formare a apei în stare lichidă :



$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l); \qquad \Delta H = -136,62 \text{ kcal/mol}$$

este mai mare decît căldura ei de formare în stare de vapori :



$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g); \qquad \Delta H = -115,6 \text{ kcal/mol}$$

Căldura de formare în cazul compușilor organici se determină, măsurîndu-se *căldura de ardere* (de combustie) prin intermediul *bombei calorimetrice.*

Căldura molară de ardere este produsul dintre căldura de ardere a unui gram de substanță și masa ei moleculară.

Tabela 17 cuprinde căldurile de formare ale unor compuși anorganici și tabela 18 căldurile de formare și cele de ardere ale unor substanțe anorganice și organice.

Tabela 17

Căldurile de formare ale unor compuși anorganici

Compus	Stare de agregare	$t°$, C	Căldură de formare, kcal/mol	Compus	Stare de agregare	$t°$, C	Căldură de formare kcal/mol
H_2O	*l*	25	−136,62	Na_2O	*s*	18	− 99,45
H_2O	*g*	25	−115,60	NaOH	*s*	18	−101,96
SO_2	*g*	18	− 70,92	NaCl	*s*	18	− 98,33
NH_3	*g*	18	− 11,00	MgO	*s*	18	−146,00
NH_3	*l*	18	− 16,07	CaO	*s*	18	−151,70
NH_4Cl	*s*	18	− 74,95	Fe_2O_3	*s*	18	−198,50
CO	*g*	25	− 26,42	Fe_3O_4	*s*	18	−266,90
CO_2	*g*	25	− 94,05	FeS	*s*	18	− 23,10

Tabela 18

Căldurile de formare și cele de ardere ale unor substanțe anorganice și organice

Substanțe	Starea de agregare	$t°$	Căldura de formare, kcal/mol	Căldura de ardere, kcal/mol
H_2	*g*	25	0	68,32
C (grafit)	*s*	25	0	94,05
CH_4	*g*	25	– 17,89	212,80
C_2H_4	*g*	25	– 20,24	372,82
C_2H_2	*g*	25	12,50	337,23
C_6H_6	*l*	25	11,72	780,98
CH_2O	*g*	25	– 28,48	134,10
CH_3OH	*l*	25	– 57,00	182,58
C_2H_5OH	*l*	25	– 66,35	327,22
$C_{12}H_{22}O_{11}$	*s*	25	– 580,80	1 765,90
$C_6H_5NH_2$	*l*	25	7,2	826,10

8.2. ENERGIA INTERNĂ ȘI ENTALPIA

Prin energie internă E se înțelege cantitatea de energie dintr-un mol de substanță. Entalpia H este energia internă plus produsul pV dintre presiune și volum :

$$H = E + pV. \quad (185)$$

Variația ΔH a entalpiei unui sistem chimic este :

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V, \quad (186)$$

în care $p\Delta V$ este lucrul mecanic efectuat de sistemul respectiv. În cazul cînd variază și numărul n al molilor din unitatea de volum, lucrul mecanic este $p\Delta V\Delta n$.

Căldura molară este cantitatea de căldură necesară pentru ridicarea temperaturii cu 1° a unui mol de substanță.

La gaze căldura molară este: *sub presiune constantă* (C_p) și *sub volum constant* (C_v).

La gazele perfecte $C_p - C_v \approx R$ (2 cal), iar la solide și lichide : $C_p \approx C_v$.

Căldura de reacție sub presiune constantă, ΔH, este egală cu diferența dintre suma entalpiilor produșilor de reacție (ΔH_2) și suma entalpiilor reactanților (ΔH_1) :

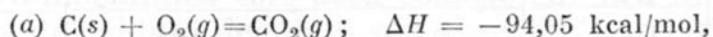
$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1, \quad (187)$$

iar căldura de reacție sub volum constant, ΔE, este egală cu diferența dintre suma energiilor interne ale produșilor de reacție (ΔE_2) și suma energiilor interne ale reactanților (ΔE_1) :

$$\Delta E = \Delta E_2 - \Delta E_1. \quad (188)$$

8.3. LEGEA LUI HESS

Această lege, descoperită de G. H. H e s s în 1840, se mai numește și legea aditivității căldurilor de reacție și se enunță astfel : *căldura de reacție este aceeași indiferent dacă reacția are loc într-una sau mai multe etape consecutive, plecînd de la aceleași substanțe inițiale și ajungînd la aceleași substanțe finale.* De exemplu, CO_2 se formează fie prin arderea carbonului într-o singură etapă :



(*a*) $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$; $\Delta H = -94{,}05$ kcal/mol,

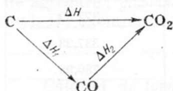
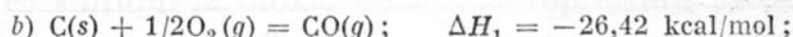
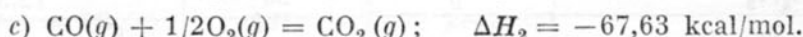


Fig. 103. Reprezentarea schematică a legii lui H e s s în cazul oxidării carbonului la CO_2.

sau în următoarele etape consecutive :



b) $C(s) + 1/2O_2(g) = CO(g)$; $\Delta H_1 = -26{,}42$ kcal/mol ;



c) $CO(g) + 1/2O_2(g) = CO_2(g)$; $\Delta H_2 = -67{,}63$ kcal/mol.

Potrivit legii lui H e s s, căldura de reacție, ΔH, este egală cu suma căldurilor de reacție, $\Delta H_1 + \Delta H_2$, din cele două etape consecutive :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2, \tag{189}$$

sau

$$-94{,}05 \text{ kcal/mol} = (-26{,}42 \text{ kcal/mol}) + (-67{,}63 \text{ kcal/mol}).$$

Legea lui H e s s confirmă principiul conservării energiei. Figura 103 reprezintă aplicarea legii lui H e s s în oxidarea carbonului la dioxid de carbon.

9

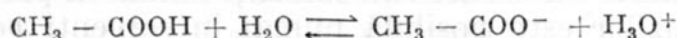
NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE

9.1. TEORIA DISOCIAȚIEI ELECTROLITICE

În timp ce transportul curentului electric în metale se datorește electronilor mobili din rețelele metalice, în electroliți are loc prin intermediul ionilor. Pentru aceasta electroliții trebuie să fie în stare dizolvată, exceptîndu-se majoritatea sărurilor și bazele tari care, fiind alcătuite din ioni, conduc curentul electric și în stare topită. Trebuie subliniat faptul că majoritatea sărurilor și bazele tari în stare cristalină nu conduc curentul electric, deoarece n-au electroni mobili ca metalele, ci ionii lor, prezenți în nodurile lor reticulare, au doar un singur grad de libertate : mișcarea vibratorie în jurul unor poziții medii de echilibru. Prin topire sau prin dizolvare rețelele cristaline sînt anihilate, ionii acestora sînt eliberați în topiturile sau soluțiile respective, astfel încît ambele feluri de substanțe devin bune conducătoare de curent electric.

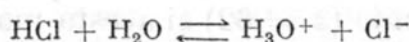
Referindu-se la electroliţi, S v a n t e A r r h e n i u s, şi-a axat teoria sa cu privire la disociaţia electrolitică (1887) pe constatarea experimentală a fizicianului german F. W. G. K o h l r a u s c h, conform căreia electroconductibilitatea soluţiilor de electroliţi creşte cu diluţia acestora.

Teoria disociaţiei electrolitice este aplicabilă numai în cazul acizilor slabi şi bazelor slabe, deoarece unele dintre moleculele polare ale acestor electroliţi interacţionînd cu dipolii apei, ionizează. Altfel spus legăturile covalente polare din unele molecule ale electroliţilor amintiţi se transformă datorită dipolilor apei în legături ionice. De exemplu, CH_3-COOH ionizează astfel :



$$CH_3-COOH+H_2O \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H_3O^+$$

Acizii chiar cînd sînt electroliţi tari, ca de exemplu, HCl, conduc curentul electric, numai dacă sînt în prealabil ionizaţi. Astfel, în timp ce HCl gazos şi HCl lichefiat nu conduc curentul electric, HCl în soluţie apoasă îl conduce, deoarece în prezenţa apei ionizează :



$$HCl+H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

Figura 104 reprezintă ionizarea HCl gazos în soluţie apoasă.

La dizolvarea HCl gazos în apă dipolii apei sînt atraşi în jurul fiecărui pol al moleculei HCl, orientîndu-se ca în figura 104, *a*. Datorită interacţiunii electrice a moleculelor acidului cu moleculele apei electronii legăturii covalente din moleculele acidului se deplasează spre atomii pe care îi uneşte, iar structura polară a acestuia trece într-o structură ionică (fig. 104, *b*) : atomii elementelor componente trec în ionii respectivi care, prin hidratare, dau ionii H_3O^+ (fig. 104, *c*) şi $Cl^- \cdot 4H_2O$ (fig. 104, *d*). Existenţa ionilor H_3O^+ a fost dovedită cu ajutorul razelor X. Reţeaua cristalină a hidratului acidului percloric $HClO_4 \cdot H_2O$ este ionică şi izomorfă cu cea a percloratului de amoniu $NH_4^+ClO_4^-$. Prin urmare, $HClO_4 \cdot H_2O$

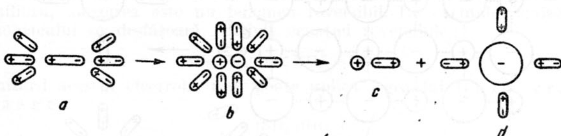


Fig. 104. Ionizarea HCl gazos prin dizolvarea lui în apă.

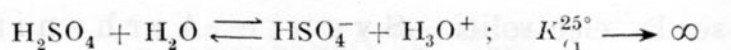
este, de fapt, perclorat de hidroniu, $H_3O^+ClO_4^-$. Ionul H^+ în soluţie de C_2H_5OH dă ionul de *etoxoniu*, $C_2H_5O_2^+$, iar în soluţie de NH_3 lichid formează ionul de amoniu NH_4^+.

Hidratarea ionilor a fost studiată de D. I. M e n d e l e e v, iar ionizarea în solvenţi polari neapoşi de I v a n A l e k s e e v i c i K a b l u k o v.

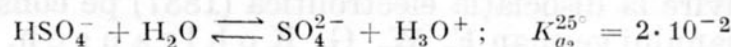
În mod similar electroliţi tari ca, de exemplu, HNO_3 şi H_2SO_4 care se prezintă în stare lichidă, conduc curentul electric numai dacă sînt mai întîi ionizaţi prin dizolvarea lor în apă :



$$HNO_3+H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + H_3O^+$$



$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+; \quad K_{a_1}^{25°} \longrightarrow \infty$$



$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+; \quad K_{a_2}^{25°} = 2 \cdot 10^{-2}$$

Teoria disociației electrolitice nu poate fi aplicată în cazul compușilor ionici (majoritatea sărurilor și bazele tari), deoarece acești compuși sînt alcătuiți în toate stările de agregare din ioni. Prin topirea sau prin dizolvarea acestor compuși în apă are loc doar eliberarea ionilor din nodurile reticulare în topituri, respectiv în soluții și nicidecum o ionizare.

Acizii și bazele tari sînt total ionizați în soluție apoasă, spre deosebire de acizii și bazele slabe care sînt ionizați numai în parte.

Ionizarea acizilor este posibilă numai în solvenți *polari* (ionizanți). Acești solvenți sînt lichide alcătuite din molecule polare care interacționează cu moleculele polare ale acizilor, dînd ioni de hidroniu și anionii respectivi. Apa, alcoolii, acetona, acidul acetic și amoniacul lichid sînt exemple de solvenți polari. Capacitatea lor ionizantă se oglindește în *constanta dielectrică* (ε) a acestora. De exemplu, apa ($\varepsilon = 80$) este mai ionizantă decît acidul formic ($\varepsilon = 62$) și acesta mai ionizant decît etanolul ($\varepsilon = 25$). Solvenții polari cu o constantă dielectrică mare atrag ionii și de aceea manifestă *ionofilie*, spre deosebire de solvenții *nepolari* care au o constantă dielectrică mică și practic nu atrag ionii. Benzenul ($\varepsilon = 2{,}3$) este un exemplu de solvent nepolar. De aceea solvenții nepolari sînt *ionofobi*. Dacă se dizolvă HCl gazos uscat în C_6H_6, soluția respectivă nu conduce curentul electric și nici nu reacționează cu Zn.

Figura 105 reprezintă schematic dizolvarea în apă a unui cristal de NaCl și hidratarea ionilor eliberați din rețeaua sa cristalină.

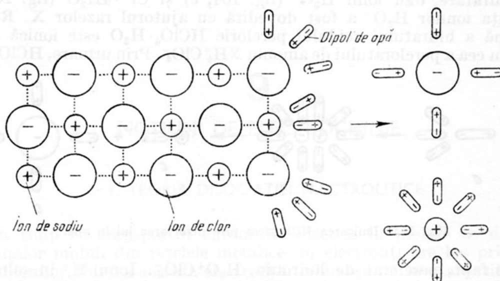


Fig. 105. Reprezentarea schematică a dizolvării în apă a unui cristal de NaCl și a hidratării ionilor eliberați din rețeaua cristalină.

Gradul de ionizare, α, este raportul dintre numărul moleculelor ionizate și numărul moleculelor dizolvate. De exemplu, dacă în soluția unui acid dintr-o sută de molecule dizolvate 92 sînt ionizate, gradul de ionizare α este $\frac{92}{100} = 0{,}92 = 92\%$, valoarea lui α fiind cuprinsă între 1% și 100%.

Gradul de ionizare depinde în principal de compoziţia chimică a electrolitului (tab. 19) şi de concentraţia soluţiei, crescînd cu diluarea acesteia. După valoarea gradului de ionizare electroliţii sînt : *tari*, *slabi* şi *intermediari*.

Tabela 19

Gradul de ionizare α al unor electroliţi în soluţie 0,1 n

Electrolit	α	Electrolit	α
HCl	0,92	NaOH	0,91
HNO_3	0,92	KOH	0,91
H_2SO_4	0,61	NH_4OH	0,85
H_3PO_4	0,28	NaCl	0,85
H_2CO_3	0,017	$CH_3-COONa$	0,80
CH_3-COOH	0,013	$ZnSO_4$	0,10
H_2S	0,007	$HgCl_2$	0,01

În categoria electroliţilor tari, al căror grad de ionizare este egal sau aproape egal cu unitatea, intră : HCl, HNO_3, H_2SO_4, NaOH, KOH şi majoritatea sărurilor ; în grupul electroliţilor slabi, al căror grad de ionizare este sub 0,01 intră HF, H_3PO_4 etc.

9.1.1. LEGEA DILUĂRII

Deoarece între ioni şi moleculele neionizate din soluţie există un echilibru, ionizarea este un fenomen reversibil. De exemplu, ionizarea amoniacului se desfăşoară potrivit ecuaţiei reversibile :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

Ionizării acestui electrolit i se poate aplica legea lui Guldberg şi Waage :

$$K = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3][H_2O]},$$

în care K se numeşte *constantă de ionizare*.

În cazul electroliţilor slabi între gradul de ionizare α şi constanta de ionizare K există relaţia :

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = KV \tag{190}$$

în care V este volumul în litri al soluţiei care conţine un mol de electrolit. Această relaţie reprezintă legea diluării, descoperită de W. Ostwald (1888). Relaţia de mai sus rezultă, dacă în expresia constantei de ionizare :

$$K = \frac{[A^-][C^+]}{[AC]}, \tag{191}$$

considerîndu-se $[A^-] = [C^+] = \frac{\alpha}{V}$ şi $[AC] = \frac{1-\alpha}{V}$ se poate scrie:

$$K = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\frac{\alpha^2}{V^2}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}, \tag{192}$$

sau

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = KV.$$

Dacă în relaţia:

$$K = \frac{\frac{\alpha}{V} \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}}$$

se înlocuieşte $\frac{1}{V}$ cu c, se poate scrie:

$$K = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}, \tag{193}$$

ceea ce reprezintă o expresie similară a legii diluării.

Dacă în relaţia:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = KV,$$

gradul de ionizare este neglijabil faţă de 1 se poate scrie:

$$\alpha^2 = KV, \tag{194}$$

sau

$$\alpha = \sqrt{KV} = K'\sqrt{V}, \tag{195}$$

adică gradul de ionizare este proporţional cu rădăcina pătrată a volumului soluţiei. De exemplu, dacă volumul creşte de 4 ori sau de 9 ori, gradul de ionizare creşte de două, respectiv de trei ori. Cînd $V \to \infty$, $\alpha \to 1$, adică electroliţii slabi sînt total ionizaţi la diluare infinită.

După stabilirea echilibrului chimic valoarea constantei de ionizare rămîne constantă, cu condiţia ca temperatura să rămînă aceeaşi.

9.2. TEORIA LUI P. DEBYE ŞI E. HÜCKEL

Sărurile, de exemplu, în marea lor majoritate, indiferent de starea de agregare, sînt formate din ioni. În stare gazoasă doi ioni încărcaţi cu sarcini electrice opuse C^+A^- nu alcătuiesc o moleculă, deoarece legătura dintre ei este doar o atracţie electrostatică şi nicidecum o legătură covalentă. De aceea în cazul electroliţilor tari utilizarea termenului de ionizare este nepotrivită, deoarece astfel de fenomen nu are loc.

Electroliţii tari deşi se prezintă în soluţie numai sub formă de ioni, la concentraţii finite, curentul electric este transportat numai de unii dintre ionii respectivi, datorită faptului că *mobilitatea* ionilor scade odată cu creşterea concentraţiei în urma interacţiei electrice a ionilor. *Prin mobilitate a ionilor se înţelege viteza lor de deplasare sub influenţa unei diferenţe de potenţial de un volt pe cm la 18°.*

P. Debye şi E. Hückel în teoria pe care au elaborat-o au explicat scăderea mobilităţii ionilor în soluţii ale electroliţilor tari de concentraţie finită, ca fiind determinată de acumularea în jurul fiecărui ion a unor ioni încărcaţi cu sarcini electrice opuse, prezentîndu-se fie sub formă de *dubleţi* C^+A^- şi *tripleţi* $A^-C^+A^-$ sau $C^+A^-C^+$, fie sub forma unor *multipleţi* (asociaţii de mai mulţi ioni). Cînd, sub acţiunea diferenţei de potenţial dintre electrozi, un dublet sau un triplet se deplasează, mobilitatea acestora scade, deoarece odată cu ionul respectiv se deplasează şi ionii de semn contrar care îl însoţesc. Acest fenomen se manifestă tot mai puţin intens odată cu diluarea soluţiei şi dispare complet la diluare infinită.

9.3. ELECTROLIZA

Figura 106 reprezintă un *electrolizor* (voltametru) în formă de *U*, în care are loc electroliza unui electrolit oarecare. Electrozii e_1 şi e_2 sînt legaţi cu voltmetrul *V*, cu ajutorul căruia se poate măsura diferenţa de potenţial dintre ei. Pe de altă parte electrozii sînt legaţi prin intermediul galvanometrului *G* de potenţiometrul *P*, ale cărui capete se unesc cu polii bateriei *B* de acumulatori. Prin deplasarea cursorului *C* de-a lungul potenţiometrului forţa electromotoare aplicată la electrozi poate fi variată după voie. Sub influenţa cîmpului electric cationii C^+ şi anionii A^- sînt atraşi, primii la catod şi ultimii la anod, unde au loc reacţii *electrochimice* numite reacţii *primare de electrod*. Astfel, la catod cationii primesc un număr de electroni, egal cu cel al sarcinilor lor electrice pozitive, transformîndu-se în atomi: $C^+ + e^- \rightarrow C$. *Reacţia de la catod în care cationii primesc electroni, transformîndu-se în atomi, se numeşte reacţie de reducere catodică.* În acelaşi timp la anod anionii cedează sarcinile lor electrice negative, transformîndu-se în atomi: $A^- \rightarrow A + e^-$; electronii cedaţi ajung prin intermediul anodului la catod, unde iau parte la reducerea cationilor. *Reacţia electrochimică de la anod în care anionii cedează sarcinile lor electrice negative, transformîndu-se în atomi sau în radicali acizi, se numeşte reacţie de oxidare anodică.*

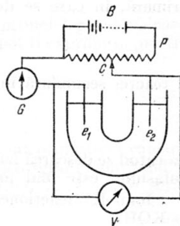


Fig. 106. Reprezentarea schematică a unui electrolizor în formă de *U*.

Datorită reacţiilor primare de electrod iau naştere produşi aşa-zişi *primari* care iau parte la desfăşurarea unor reacţii *chimice* numite reacţii *secundare*, în care se formează produşi secundari stabili.

În funcţie de cele amintite mai sus şi în 1.3.2 (Reacţii redox) *electroliza reprezintă totalitatea reacţiilor care au loc la electrozi sub influenţa unui cîmp electric aplicat*. În cursul acestui proces fizico-chimic de tip *redox* (reducere catodică şi oxidare anodică), din electrolit se formează substanţe care se separă la electrozi. După dizolvarea electroliţilor în apă, odată cu ionii eliberaţi din reţeaua lor cristalină, atît ionii H_3O^+ cît şi ionii HO^- sînt atraşi la electrozii respectivi, unde se descarcă electric.

S-a constatat că, în condiţii experimentale identice, metalele cu cît sînt mai electropozitive, cu atît ionii acestora se descarcă mai greu la catod. De aceea cînd are loc electroliza unor metale alcaline care sînt situate în seria activităţii metalelor în stînga hidrogenului, la catod se descarcă ionii H_3O^+ din soluţie, degajîndu-se dihidrogen.

Cînd în soluţia din electrolizor pe lîngă ionii HO^- există şi alţi ioni negativi ca, de exemplu, ionii NO_3^- şi SO_4^{2-}, la anod se descarcă ionii HO^-, degajîndu-se dioxigen.

Cînd este electrolizată KCl topită, la catod se depune K metalic şi la anod se degajă Cl_2 gazos. Au loc reacţiile primare :



$$\text{La } (-) : K^+ + e^- \longrightarrow K$$



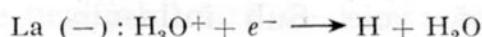
$$\text{La } (+) : Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$$

şi o singură reacţie secundară :



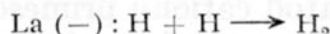
$$\text{La } (+) : Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$$

Cînd este electrolizată o soluţie apoasă de KCl, la catod are loc reacţia primară, în care se descarcă ionii H_3O^+, proveniţi din ionizarea apei :



$$\text{La } (-) : H_3O^+ + e^- \longrightarrow H + H_2O$$

şi reacţia secundară în care se degajă H_2 gazos :



$$\text{La } (-) : H + H \longrightarrow H_2$$

La catod se descarcă ionii H_3O^+ şi nicidecum ionii K^+, deoarece potenţialul potasiului este mai mare decît cel al hidrogenului.

Ionii K^+ reacţionează cu ionii HO^-, formîndu-se KOH($K^+ + HO^- \rightarrow$ $\rightarrow KOH$).

La anod se produce reacţia primară, în care ionii Cl^- se descarcă :



$$\text{La } (+) : Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$$

şi reacţia secundară în care se degajă Cl_2 gazos :



$$\text{La } (+) \; Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$$

Prin urmare, cînd este electrolizată o soluţie apoasă de KCl rezultă Cl_2 gazos şi KOH.

Legile electrolizei au fost descoperite de fizico-chimistul englez M i c h a e l F a r a d a y (1833). Aceste legi se enunță astfel:

— *Cantitatea de substanță, transformată la electrozi la trecerea unui curent electric printr-un electrolit, este direct proporțională cu cantitatea totală de electricitate care trece prin electrolit:*

$$g = kIt, \tag{196}$$

în care g este cantitatea în grame de substanță transformată, k — o constantă de proporționalitate; I — intensitatea în amperi a curentului și t — durata în secunde a electrolizei.

— *Cantități de substanțe diferite, transformate la electrozi de aceeași cantitate de electricitate sînt proporționale cu echivalenții lor chimici.*

Cantitatea de electricitate care transformă un echivalent-gram de substanță este totdeauna aceeași, fiind egală cu 96 494 coulombi și numindu-se *faraday* (F).

Deoarece 96 494 coulombi transformă un echivalent-gram de substanță (A/z), în care A este masa atomică sau cea moleculară a substanței care se transformă și z este valența, un coulomb transformă k grame de substanță:

$$k = \frac{A/z}{96\,494}. \tag{197}$$

Cantitatea k de substanță transformată de un coulomb se numește *echivalent electrochimic*.

Coeficientul de proporționalitate k din prima lege a lui F a r a d a y reprezintă deci echivalentul electrochimic.

Înlocuindu-se k din expresia matematică a primei legi cu valoarea sa din legea a II-a a lui F a r a d a y, ambele legi pot fi exprimate printr-o singură relație:

$$g = \frac{A}{zF} \cdot I \cdot t. \tag{198}$$

Cu ajutorul legilor lui F a r a d a y s-a determinat prin calcul valoarea sarcinii electrice elementare. Astfel, un echivalent-gram conținînd N particule, sarcina electrică a fiecărei particule fiind e, se poate scrie:

$$F = Ne, \tag{199}$$

în care N este numărul lui A v o g a d r o ($6{,}0225 \cdot 10^{23}$). Din relația precedentă rezultă:

$$e = \frac{F}{N} = \frac{96\,494}{6{,}0225 \cdot 10^{23}} = 1{,}6 \cdot 10^{-19} \text{ C (coulombi)}. \tag{200}$$

Deoarece $1 \text{ C} = 3 \cdot 10^9$ franklini, se poate scrie:

$$e = 1{,}6 \cdot 10^{-19} \cdot 3 \cdot 10^9 \text{ franklini} = 4{,}8 \cdot 10^{-10} \text{ franklini}.$$

Prin intermediul aceloraşi legi s-a definit şi amperul, adică acea intensitate a unui curent electric care depune dintr-o soluţie de $AgNO_3$ 1,118 mg Ag pe secundă.

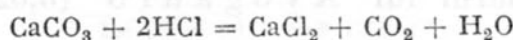
9.3.1. APLICAŢII ALE ELECTROLIZEI

Electroliza are numeroase şi variate aplicaţii în domeniul soluţiilor şi topiturilor. Astfel, prin electroliza dirijată a soluţiei apoase de NaCl se obţin substanţe ca, de exemplu, H_2, Cl_2, NaOH, NaOCl şi $NaClO_3$.

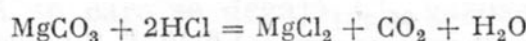
Prin electroliza topiturilor pot fi obţinute unele metale. De exemplu, metalele alcaline şi unele metale alcalino-pămîntoase (Mg şi Ca) se obţin prin electroliza hidroxizilor sau a clorurilor în stare topită. Prin electroliza apei obişnuite în prezenţa H_2SO_4 sau a NaOH se obţine oxidul de dideuteriu, D_2O (apa grea); electrolizîndu-se la 950° Al_2O_3 dizolvat în criolită $Na_3[AlF_6]$ topită, se obţine aluminiul, iar rafinarea (purificarea) cuprului pînă la 99,99% Cu se realizează tot pe cale electrolitică.

Depunerea prin electroliză a unor metale pe suprafaţa unor obiecte se numeşte *galvanoplastie*. În soluţia apoasă a metalului care urmează a fi depus electrolitic se introduce ca anod placa din metalul care trebuie depus, iar obiectul care urmează a fi acoperit este introdus la catod. Prin închiderea circuitului începe depunerea metalului (Ag-argintare, Au-aurire Ni-nichelare, Zn-zincare, Cr-cromare etc.).

Prin *coroziune* se înţelege distrugerea unui material care interacţionează *chimic* sau *electrochimic* cu unele substanţe din mediul înconjurător. *Coroziunea electrochimică* este întîlnită mai ales la metale. Ea se datoreşte faptului că la suprafaţa metalelor se formează şi funcţionează unele elemente galvanice în miniatură: unele impurităţi din metal îndeplinesc rolul de electrod care formează laolaltă cu metalul respectiv un element galvanic. Împotriva coroziunii electrochimice suprafeţele metalice se acoperă cu lacuri, uleiuri şi vopsele sau cu diferite metale sau săruri. Caracterul coroziv al mediului înconjurător se schimbă cu ajutorul unor substanţe numite *inhibitori de coroziune* care frînează procesele de coroziune produse de acizi. Un exemplu de inhibitor de coroziune este amestecul de $C_6H_5-COONa$ şi $NaNO_2$. Pentru îndepărtarea crustei de carbonaţi de Ca şi Mg care se depune din apa dură pe suprafaţa interioară a cazanelor de aburi se foloseşte ca inhibitor al coroziunii HCl. Acesta interacţionează chimic cu carbonaţii din crustă:



$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$



$$MgCO_3 + 2HCl = MgCl_2 + CO_2 + H_2O$$

Dacă se utilizează o cantitate de HCl mai mare decît cea necesară înlăturării crustei de carbonaţi, este atacat şi peretele cazanului respectiv:



$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

10

SOLUȚII

10.1. SOLUȚII MOLECULARE (PROPRIU-ZISE)

După felul substanțelor dizolvate, soluțiile moleculare sînt de trei feluri : soluții de gaze în lichide (*G* în *L*), de lichide în lichide (L_1 în L_2) și de solide în lichide (*S* în *L*).

Dizolvarea substanțelor solide este un fenomen *fizico-chimic*, alcătuit dintr-un fenomen *fizic* în care moleculele respectiv ionii substanței care se dizolvă, ***difuzează*** cu ***absorbție de căldură*** printre moleculele dizolvantului, și un fenomen *chimic* în care moleculele, respectiv ionii substanței, ***se asociază*** cu ***degajare de căldură*** cu moleculele dizolvantului, adică se ***solvatează***, respectiv se ***hidratează*** (cînd solventul utilizat este apa), formînd ***solvați*** respectiv ***hidrați***.

Cantitatea de căldură absorbită, respectiv degajată, la dizolvarea unui mol de substanță se numește căldură de dizolvare. Cînd cantitatea de căldură degajată este mai mare decît cea absorbită, temperatura soluției va fi mai ridicată decît cea inițială a dizolvantului. De exemplu, cînd H_2SO_4 se dizolvă în H_2O la 20°, se degajă căldură ($\Delta H = -20{,}4$ kcal/mol) care se datorește hidratării ionilor formați. Deoarece cantitatea de căldură degajată la dizolvarea acestui acid este mare, ***la prepararea soluțiilor sale apoase, totdeauna acidul trebuie turnat în cantități mici în apă și sub agitare continuă***.

Cînd cantitatea de căldură absorbită este mai mare decît cea degajată, temperatura soluției va fi mai joasă decît cea inițială a dizolvantului. De exemplu, cînd se dizolvă 30 g NH_4Cl în 100 g H_2O la 20°, soluția se va răci pînă la 18,4°, iar cînd se dizolvă 100 g NH_4NO_3 în 100 g H_2O la 20°, soluția se va răci pînă la −5°.

10.1.1. AMESTECURI RĂCITOARE

Existența acestor amestecuri se bazează pe coborîrea temperaturii la dizolvarea unor săruri în gheață sau zăpadă. Odată cu dizolvarea sărurilor respective are loc și topirea gheții respectiv a zăpezii, astfel încît temperatura este coborîtă mai mult decît în cazul utilizării ca solvent a apei în stare lichidă. De exemplu, amestecul de 100 g zăpadă și 22 g NH_4Cl produce o răcire pînă la −16°, amestecul de 100 g zăpadă și 21 g NaCl pînă la −21° și amestecul de 100 g zăpadă și 143 g $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ pînă la −55°.

Proprietatea unei substanțe de a se dizolva într-un dizolvant oarecare se numește solubilitate. Ea depinde de compoziția și structura chimică a substanțelor de temperatură și de presiune.

Prin coeficient de solubilitate al unei substanțe se înțelege cantitatea maximă dintr-o substanță care se dizolvă în 100 g apă sau alt dizolvant la o temperatură anumită. Tabela 20 cuprinde coeficienții de solubilitate ai unor substanțe la 20°.

Raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată și cantitatea de dizolvant se numește concentrație a soluției.

Tabela 20

Coeficienți de solubilitate ai unor substanțe la temperatura de 20°

Substanța	Coeficient de solubilitate, g
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (zahăr)	200
$NaNO_3$	87,5
NaCl	36
$KClO_3$	7,3
$BaSO_4$	$3 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$13 \cdot 10^{-6}$
AgI	$95 \cdot 10^{-8}$

În condiții determinate de temperatură și presiune, într-o cantitate anumită de dizolvant se dizolvă totdeauna numai o anumită cantitate de substanță. Dacă în soluția respectivă se adaugă o nouă cantitate de substanță, aceasta nu se mai dizolvă, obținîndu-se astfel o *soluție saturată*. Astfel de soluție este, de fapt, un sistem în *echilibru dinamic*, deoarece în unitatea de timp cantitatea de substanță care se dizolvă este egală cu cea care cristalizează. Altfel spus sistemul : cristal $\rightleftarrows$ soluție va fi în echilibru cînd *viteza de dizolvare*, v_d, este egală cu *viteza de cristalizare*, v_c :

$$v_d = v_c . \tag{201}$$

Cînd cantitatea de substanță dizolvată în 100 g dizolvant este mult mai mică decît coeficientul de solubilitate al substanței respective, în condiții identice de temperatură și presiune, soluția se numește *diluată*. Soluția se numește *concentrată*, cînd cantitatea de substanță dizolvată în 100 g dizolvant este, de asemenea, mai mică decît coeficientul de solubilitate al substanței de care se apropie ca valoare, bineînțeles în condiții identice de temperatură și presiune.

10.1.2.1. Exprimarea concentrației soluțiilor

În funcție de exprimarea sa *normală, molară, molală* și *procentuală* concentrația soluțiilor este : *normală, molară, molală* și *procentuală*.

O soluție are o concentrație normală (n) *cînd conține un echivalent-gram* (val) *de substanță dizolvată într-un litru de soluție*. Cînd o soluție conține submultipli respectiv multipli ai echivalentului-gram de substanță dizolvată într-un litru de soluție, concentrația ei se numește *decinormală*

(0,1 *n*), *centinormală* (0,01 *n*), *milinormală* (0,001 *n*) etc. respectiv 2 *normală* (2*n*) sau *dublu normală*, 3 *normală* (3*n*) sau *triplu normală* etc.

Concentrația normală se numește și *normalitate* (*n*), fiind exprimată prin relația :

$$n = \frac{v\, g\ \text{subst.}/l}{M}, \tag{202}$$

în care *v* este valența și *M* — masa moleculară a substanței dizolvate.

O soluție are o concentrație molară (*m*) *cînd conține un mol de substanță dizolvată într-un litru de soluție.* Cînd o soluție conține submultipli respectiv multipli ai unui mol de substanță dizolvată într-un litru de soluție, concentrația ei se numește *decimolară* (0,1 *m*), *centimolară* (0,01 *m*), *milimolară* (0,001 *m*) etc. respectiv 2 *molară* (2 *m*) sau *dublu molară*, 3 *molară* (3 *m*) sau *triplu molară* etc.

Concentrația molară se numește și *molaritate* (*m*), fiind exprimată prin relația :

$$m = \frac{g\ \text{subst.}/l}{M}. \tag{203}$$

O soluție are o concentrație molală (*M*) *cînd conține un mol de substanță dizolvată în* 1 000 g *dizolvant.* Cînd o soluție conține submultipli respectiv multipli ai unui mol de substanță dizolvată în 1 000 g dizolvant, se numește *decimolală* (0,1 *M*), *centimolală* (0,01 *M*), *milimolală* (0,001 *M*) etc. respectiv 2 *molală* (2 *M*) sau *dublu molală*, 3 *molală* (3 *M*) sau *triplu molală* etc.

Concentrația molală se mai numește *molalitate* (*M*).

Concentrația soluțiilor poate fi exprimată *procentual*, concentrația procentuală fiind de două feluri : *concentrație procentuală de masă*, numită de obicei numai concentrație procentuală, și *concentrație procentuală în volume*.

Concentrația procentuală de masă (% *g*) *reprezintă cantitatea în grame de substanță cuprinsă în* 100 *g soluție.* De exemplu, o soluție a cărei concentrație procentuală de masă este 15% conține 15 g de substanță dizolvată în 85 g dizolvant sau în 100 g soluție.

Concentrația procentuală în volume (% *vol*) *reprezintă volumul substanței dizolvate în* 100 *volume de soluție.* De exemplu, o soluție 15% *vol* conține 15 volume de substanță dizolvată în 100 cm³ (ml) de soluție.

În industrie concentrația soluțiilor se exprimă în grade Baumé (Bé). Punctul zero al scării Baumé este densitatea apei (1), iar 10° Bé reprezintă concentrația procentuală de masă a unei soluții 10% NaCl, intervalul de la 0 la 10 al acestei scări fiind divizat în 10 părți egale.

Densitatea lichidelor mai ușoare decît apa este dată de relația :

$$d = \frac{144{,}30}{144{,}30 + n}, \tag{204}$$

în care *n* reprezintă gradele Bé citite la *areometru*, iar densitatea lichidelor mai dense decît apa, de relația :

$$d = \frac{144{,}30}{144{,}30 - n}. \tag{205}$$

Prin titru (T) al unei soluții se înțelege cantitatea de substanță, exprimată în grame, cuprinsă într-un cm^3 de soluție.

Substanțele, în funcție de coeficienții lor de solubilitate, sînt de trei feluri: *ușor solubile* cînd coeficienții lor de solubilitate sînt mai mari decît 10 g, *greu solubile* cînd coeficienții lor de solubilitate sînt mai mici decît 1 g și *practic insolubile* cînd coeficienții lor de solubilitate sînt mai mici decît 0,01 g.

10.1.2.2. Solubilitatea gazelor în lichide

Cantitatea dintr-un gaz care se dizolvă într-un lichid oarecare depinde de compoziția chimică a gazului, de temperatură și presiune. În general solubilitatea gazelor în lichide crește cu presiunea și scade cu creșterea temperaturii. Datorită acestui fapt prin încălzirea soluției unui gaz, gazul respectiv părăsește dizolvantul.

Prin coeficient de absorbție al unui gaz (R. Bunsen, 1857) *se înțelege volumul gazului redus la 0° și 1 atm care se dizolvă într-un litru de lichid la temperatura la care are loc dizolvarea în aceleași condiții de presiune.* Tabela 21 cuprinde coeficienții de absorbție ai unor gaze în diferiți solvenți.

Tabela 21

Coeficienți de absorbție ai unor gaze la temperatura de 20°

Gazul / Dizolvantul	H_2	N_2	O_2	CO	CO_2
H_2O	0,017	0,015	0,028	0,025	0,88
CS_2	0,031	0,049	–	0,076	0,83
C_2H_5OH	0,080	0,130	0,143	0,177	3,00
$CH_3-CO-CH_3$	0,065	0,129	0,207	0,198	6,50
C_6H_6	0,066	0,104	0,163	0,153	–

10.1.2.2.1. *Legea lui* W. Henry. (1803). *Solubilitatea unui gaz la o temperatură dată, adică masa m de gaz dizolvată într-un volum de dizolvant, este proporțională cu presiunea p a gazului deasupra soluției:*

$$m = Kp, \qquad (206)$$

în care K este coeficientul de absorbție (tab. 22).

Tabela 22

Coeficienții de absorbție ai unor gaze la 0° și 30°

Gazul / Temperatura	He	N_2	O_2	Ar
0°	0,0094	0,0235	0,0489	0,051
30°	0,0081	0,0134	0,0261	0,0283

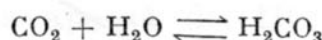
Tabela 23 cuprinde valori ale celor doi parametri p și m precum și valoarea constantă a raportului p/m, ceea ce dovedește valabilitatea legii lui Henry.

Legea lui Henry se aplică numai gazelor puțin solubile în apă, la presiuni mici și temperaturi moderate, exceptîndu-se gazele foarte solubile în acest solvent ca, de exemplu, CO_2 și SO_2 care, reacționînd în parte cu acesta, formează acizii respectivi:

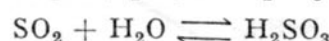
Tabela 23

Valori ale parametrilor p și m și constanța raportului p/m

p	m	p/m
4,12	0,139	29,6
7,64	0,258	29,6
12,16	0,410	29,6
22,56	0,761	29,6
40,61	1,370	29,6



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$



$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

La dizolvarea unui amestec de gaze într-un lichid, după J. Dalton (1805), solubilitatea fiecărui gaz este proporțională cu presiunea sa parțială. De exemplu, aerul fiind un amestec de trei gaze principale: N_2 (78%), O_2 (21%) și Ar (1%), presiunile lor parțiale în aer la 1 atm sînt:

$$p_{N_2} = 0{,}78 \text{ atm}; \quad p_{O_2} = 0{,}21 \text{ atm și } p_{Ar} = 0{,}01 \text{ atm}$$

Avîndu-se în vedere coeficienții de absorbție ai celor trei gaze la 0°, într-un litru de apă la 0° și 1 atm se dizolvă:

$$1 \text{ l } K_{N_2} \cdot p_{N_2} = 1\,000 \cdot 0{,}0235 \cdot 0{,}78 = 18{,}33 \text{ cm}^3 \text{ adică } 63{,}3\,\%\ N_2,$$

$$1 \text{ l } K_{O_2} \cdot p_{O_2} = 1\,000 \cdot 0{,}0489 \cdot 0{,}21 = 10{,}164 \text{ cm}^3 \text{ adică } 34{,}96\,\%\ O_2,$$

$$1 \text{ l } K_{Ar} \cdot p_{Ar} = 1\,000 \cdot 0{,}51 \cdot 0{,}01 = 0{,}51 \text{ cm}^3 \text{ adică } 1{,}74\,\%\ Ar.$$

Prin urmare, în timp ce în aer există aproape 1/5 O_2 și aproape 4/5 N_2, în apă se află în stare dizolvată aproape 1/3 O_2 și aproape 2/3 N_2. Mediul acvatic fiind mai oxigenat decît aerul atmosferic, se explică de ce plantele și animalele acvatice trăiesc numai în apă.

10.1.2.3. Solubilitatea lichidelor în lichide

În funcție de solubilitatea reciprocă a lichidelor puse în prezență, există *lichide complet miscibile* (apa și etanolul), ***lichide cu solubilitate reciprocă limitată*** (apa și eterul etilic) și *lichide nemiscibile* (apa și mercurul), amintindu-se numai exemplele cele mai cunoscute.

10.1.2.4. Solubilitatea solidelor în lichide

Solubilitatea substanțelor solide în lichide depinde de compoziția lor chimică. De exemplu, la temperatura obișnuită 100 g apă dizolvă de fiecare dată 200 g zahăr, 87,5 g $NaNO_3$, 36 g NaCl, $3 \cdot 10^{-5}$ g $BaSO_4$, $13 \cdot 10^{-6}$ g AgCl și $95 \cdot 10^{-8}$ g AgI. Solubilitatea substanțelor solide depinde și de compoziția chimică a solventului. De exemplu, NaCl se dizolvă în apă, dar este insolubilă în etanol. Solubilitatea substanțelor solide depinde și de temperatura la care are loc dizolvarea.

Figura 107 reprezintă curbele de solubilitate ale unor săruri. Creşterea solubilităţii la $NaNO_3$ şi $Pb(NO_3)_2$ este mare, la NaCl foarte mică, în timp ce la $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ este maximă la 34°, după care scade, deoarece sarea respectivă se anhidrifică. La $CaSO_4$ şi $Ca(OH)_2$ solubilitatea scade cu temperatura (fig. 108).

10.1.2.4.1. **Soluţii suprasaturate**. Soluţiile saturate la cald care, prin răcire în anumite condiţii, nu depun cristale, se numesc *soluţii suprasaturate*.

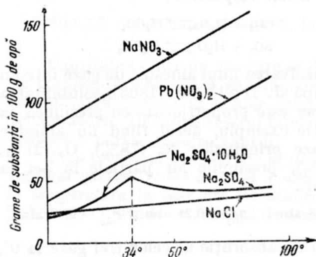


Fig. 107. Curbe de solubilitate ale unor săruri.

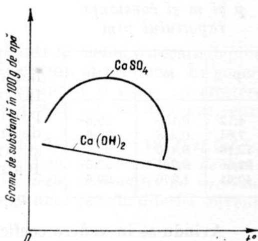


Fig. 108. Curbe de solubilitate la $CaSO_4$ şi $Ca(OH)_2$.

Acestea se numesc astfel, deoarece conţin mai multă substanţă decît cantitatea corespunzătoare la temperatura la care are loc experimentarea. Astfel de soluţii au fost cercetate de T. E. L o v i ţ. Orice soluţie suprasaturată se caracterizează prin instabilitatea sa. Pentru relevarea caracterului instabil al unei soluţii suprasaturate, este de ajuns să se introducă în ea un mic cristal din substanţa dizolvată, pentru ca soluţia să cristalizeze brusc cu degajare de căldură. Cristalizarea unei soluţii suprasaturate se poate produce şi prin simpla agitare a acesteia sau frecîndu-se cu o vergea de sticlă peretele interior al cristalizorului în care se păstrează. În aceste condiţii echilibrul instabil al soluţiei suprasaturate este distrus şi soluţia suprasaturată cristalizează.

10.2.1.5. Proprietăţile soluţiilor moleculare

10.1.2.5.1. **Difuziunea**. Prin difuziune se înţelege în general răspîndirea moleculelor sau ionilor unei substanţe printre moleculele sau ionii altei substanţe. Dizolvarea este, de fapt, difuziunea moleculelor sau ionilor substanţei care se dizolvă printre moleculele dizolvantului. De exemplu, la introducerea unor cristale de $KMnO_4$ sau de $K_2Cr_2O_5$ într-un cilindru cu apă distilată, pe măsură ce ionii coloraţi MnO_4^-, respectiv $Cr_2O_7^{2-}$ difuzează, apa se colorează mai intens la început în jurul cristalelor şi, după dizolvarea acestora, culoarea soluţiei va avea aceeaşi intensitate.

Moleculele sau ionii substanţei care se dizolvă, difuzează în apă cu o anumită *viteză de difuziune* şi o anumită *presiune de difuziune*. În

același timp însă moleculele apei difuzează în sens contrar, diluînd soluția din jurul cristalelor cu o anumită *viteză de diluare* și o *anumită presiune de diluare*. Prin urmare, în cursul dizolvării respective au loc două procese de difuziune *diametral opuse*.

La începutul difuziunii viteza, respectiv presiunea de difuziune au o valoare maximă, în timp ce viteza respectiv presiunea de diluare sînt nule. După cîtva timp viteza și presiunea de difuziune sînt egalate de viteza și presiunea de diluare, realizîndu-se astfel un echilibru dinamic.

Interacțiunea zincului cu o soluție apoasă de HCl, reprezentată prin ecuația :



$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2$$

are loc la suprafața de contact a zincului cu soluția.

Viteza reacției de mai sus poate fi exprimată prin relația :

$$\frac{dx}{dt} = D\,\frac{S\,(c_1 - c)}{l}\,, \qquad (207)$$

în care :

$\frac{dx}{dt}$ este viteza de difuziune ; D — coeficientul de difuziune ; S — suprafața de contact ; c_1 — concentrația soluției saturate de $ZnCl_2$ la suprafața metalului ; c — concentrația $ZnCl_2$ în soluție la un moment dat ; l — grosimea membranei lichide prin care difuzează ionii Zn^{2+} și Cl^-.

Relația de mai sus reprezintă *legea* lui A. F i c k (1885) care se referă numai la permeabilitatea prin membrane.

Rolul difuziunii prin membrane este esențial în schimburile celulare și tisulare dintre organism și mediul său de viață, exceptîndu-se difuziunea gazelor la nivelul frunzelor, căreia nu i se aplică legea lui A. F i c k.

La unele specii animale schimbul de gaze are loc prin difuziune simplă, iar la altele se produce prin dizolvarea dioxigenului și a dioxidului de carbon în sînge.

Traheele insectelor, branhiile peștilor și plămînii mamiferelor și păsărilor, de exemplu, sînt organe specializate pentru difuziunea gazelor.

Difuziunea unor substanțe în geluri formează anumite colorații circulare, concentrice și neuniforme, numite *inelele lui* L i e s e g a n g. Astfel de inele se formează și în corpuri poroase, ca de exemplu, în ghips. Prin formarea inelelor lui L i e s e g a n g pot fi explicate colorațiile ritmice și depunerile care se observă la agat, cochilii, frunze, pene, perle, calculi renali, calculi biliari etc.

10.1.2.5.1.1. *Osmoza și legile presiunii osmotice. Prin osmoză* (gr. *osmos*, împingere) *se înțelege difuziunea care are loc printr-o membrană semipermeabilă* [1], *în cursul căreia se separă fie o soluție de dizolvantul său, fie două soluții de concentrații diferite.*

---

[1] Membrana semipermeabilă este acea membrană prin porii căreia difuzează numai molecule ale dizolvantului. Cînd între o soluție și dizolvantul său există o membrană semipermeabilă, moleculele dizolvantului difuzează prin ea spre soluția respectivă. Printr-o membrană semipermeabilă difuzează moleculele dizolvantului și în cazul cînd membrana respectivă separă două soluții ale aceleiași substanțe de concentrații diferite.

Membranele semipermeabile sînt : *naturale* (vegetale și animale) și *artificiale*.

Osmoza se datorește forței îndreptate dinspre dizolvant spre soluție și dinspre soluția diluată spre cea concentrată. Această forță, raportată la unitatea de suprafață (FL^{-2}), se numește *presiune osmotică*. Osmoza a fost studiată în 1748 de fizicianul J e a n-A n t o i n e N o l l e t care, introducînd în apă o vezică animală plină cu etanol, a constatat că aceasta își mărește treptat volumul, pînă cînd se sparge, trăgînd concluzia că moleculele de apă difuzează prin porii acestei membrane din exterior în interior.

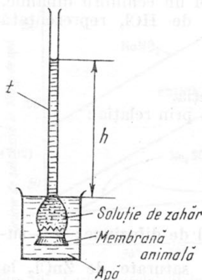


Fig. 109. Reprezentarea schematică a osmometrului D u t r o c h e t.

Osmoza a fost cercetată și în 1827 de R. D u t r o c h e t care, prin introducerea sfeclei de zahăr în apă, a reușit să extragă zahărul din sucul celular al acesteia.

R. D u t r o c h e t a introdus termenii *endo-* și *exozmoză*, pentru a desemna difuziunea moleculelor dizolvantului prin membrana semipermeabilă din exterior spre interior în primul caz și invers în ultimul. Tot lui îi aparține confecționarea primului *osmometru* care-i poartă numele (fig. 109). Acest dispozitiv este, de fapt, o pîlnie de sticlă cu tub lung, a cărei gură este acoperită, ca în figură, cu o membrană semipermeabilă. În astfel de pîlnie, situată cu gura în jos într-un vas cu apă, se introduce o soluție apoasă de zahăr pînă la un anumit semn gravat pe tub. După cîtva timp de la începutul experienței se constată că soluția se urcă treptat în tubul pîlniei (t) pînă la înălțimea h. Prin porii membranei semipermeabile difuzează numai moleculele apei, exercitînd asupra acesteia o presiune de diluare, numită presiunea osmotică, egală cu *presiunea hidrostatică* a coloanei de soluție din tub :

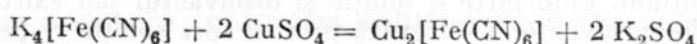
$$p_{osm} = \pi r^2 h \rho g, \tag{208}$$

în care $\pi r^2 h$ este volumul coloanei cilindrice de soluție, ρ — densitatea ei și g — accelerația gravitații.

Cunoscîndu-se raza tubului t, iar înălțimea h și densitatea ρ a soluției determinîndu-se experimental, presiunea osmotică se calculează cu ajutorul relației de mai sus. De aceea dispozitivul din figura 109 se numește osmometru sau *celulă osmotică* D u t r o c h e t.

Deoarece semipermeabilitatea membranelor animale era necorespunzătoare, M. T r a u b e a obținut în 1864 prima membrană semipermeabilă *artificială* din hexacianoferat (II) de cupru $Cu_2[Fe(CN)_6]$, a cărei fragilitate constituia singurul ei neajuns.

Pentru înlăturarea fragilității, botanistul W. F. P. P f e f f e r a impregnat un vas poros cu o soluție de $K_4[Fe(CN)_6]$ pe care l-a introdus apoi într-o soluție de $CuSO_4$. În porii vasului are loc reacția :



$$K_4[Fe(CN)_6] + 2\,CuSO_4 = Cu_2[Fe(CN)_6] + 2\,K_2SO_4$$

și hexacianoferatul (II) de cupru format precipită, realizîndu-se astfel o celulă osmotică rezistentă (fig. 110), cunoscută sub numele de osmometrul

Pfeffer. Figura 111 reprezintă un osmometru Pfeffer prevăzut cu manometru cu mercur.

Tendința de diluare a soluțiilor se datorește presiunii lor de vapori. Această tendință poate fi demonstrată experimental și fără membrană semipermeabilă, după cum urmează : sub clopotul unei mașini pneumatice se introduc două capsule, într-una aflîndu-se o soluție concentrată și în cealaltă dizolvantul acesteia în stare pură. Evacuîndu-se aerul din clopot la temperatură constantă, are loc o *distilare izotermă* a dizolvantului, adică acesta se transformă în vapori care se condensează în capsula cu soluție. Acest transport al dizolvantului dintr-o capsulă în alta, prin intermediul vaporilor, se datorește faptului că presiunea de vapori (p_1) a dizolvantului este totdeauna mai mare decît presiunea de vapori (p_2) a soluției.

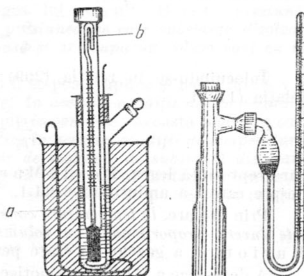


Fig. 110. Reprezentarea schematică a osmometrului Pfeffer.

Fig. 111. Reprezentarea schematică a unui osmometru Pfeffer prevăzut cu manometru cu mercur.

Sub clopotul unei mașini pneumatice se introduc două capsule, într-una aflîndu-se o soluție concentrată cu o concentrație c_1 și o presiune de vapori p_1, iar în cealaltă existînd o soluție diluată cu o concentrație c_2 și o presiune de vapori p_2. Prin evacuarea la temperatură constantă a aerului de sub clopot, se produce distilarea izotermă a dizolvantului din soluția diluată, astfel încît după cîtva timp $c_1 = c_2$ și $p_1 = p_2$.

Permeabilitatea selectivă a membranelor semipermeabile a fost explicată de M. Traube cu ajutorul ipotezei unui *mecanism de sită*. Altfel spus, membrana semipermeabilă se comportă, ca o sită, prin care difuzează numai moleculele al căror diametru este mai mic decît deschiderea porilor ei. Ipoteza lui M. Traube a fost însă contrazisă de existența unor membrane, prin care moleculele cu un diametru mult mai mic decît deschiderea porilor lor nu difuzează.

Turnîndu-se $CHCl_3$, H_2O și $(C_2H_5)_2O$ într-un cilindru, acestea se stratifică în ordinea densității, adică $CHCl_3$, fiind cel mai dens, formează stratul de jos, H_2O stratul mijlociu și $(C_2H_5)_2O$, fiind cel mai ușor, reprezintă stratul de deasupra. Eterul etilic, fiind solubil în apă, difuzează în stratul inferior prin intermediul apei care îndeplinește rol de membrană lichidă semipermeabilă. Cloroformul, nefiind solubil în apă, nu ajunge în stratul superior. Această experiență a dus la concluzia că semipermeabilitatea se poate explica prin dizolvarea dizolvantului în membrană, spre deosebire de soluție care este insolubilă în această membrană.

Legile presiunii osmotice, aplicabile numai soluțiilor diluate de neelectroliți, au fost descoperite de J. H. van't Hoff (1886).

Dacă se notează cu p_1 şi p_2 presiunile osmotice şi cu c_1 şi c_2 concentraţiile soluţiilor aceleiaşi substanţe, se poate scrie

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{c_1}{c_2}, \tag{209}$$

presiunile osmotice fiind proporţionale cu concentraţiile. Acestea din urmă sînt invers proporţionale cu volumele V_1 şi V_2:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{V_2}{V_1}. \tag{210}$$

Înlocuindu-se în relaţia (209) concentraţiile cu volumele, rezultă relaţia (143):

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1},$$

care reprezintă legea B o y l e-M a r i o t t e, a gazelor în stare perfectă, despre care s-a amintit în 6.4.1.1.

Prin urmare, *la temperatură constantă presiunea osmotică a unei soluţii este invers proporţională cu volumul său.* Este însăşi legea B o y l e-M a r i o t t e a gazelor în stare perfectă.

A doua lege a presiunii osmotice este însăşi legea lui G a y-L u s s a c a gazelor în stare perfectă: *cînd concentraţia este constantă, presiunea osmotică este proporţională cu temperatura*

$$p_t = p_0\,(1 + \alpha t^\circ), \tag{211}$$

în care:

p_t este presiunea osmotică la t°;

p_0 — presiunea osmotică iniţială; $\alpha = \dfrac{1}{273{,}16}$; t° — temperatura.

Această lege se reprezintă şi prin relaţia:

$$\frac{p_{osm}}{T} = constant. \tag{212}$$

Prin contopirea ambelor legi într-una singură, analoagă legii B o y l e-M a r i o t t e—G a y-L u s s a c, referitoare la gazele în stare perfectă, se poate scrie:

$$\frac{p_{osm}}{c} = RT. \tag{213}$$

în care:

c este concentraţia soluţiilor; R — constanta soluţiilor diluate de neelectroliţi, analoagă constantei gazelor; T — temperatura absolută.

Înlocuindu-se c prin n/V, se obţine:

$$p_{osm} = cRT = \frac{n}{V}\,RT = CRT. \tag{214}$$

în care n este numărul molilor de substanță dizolvată, iar n/V se numește *concentrația molară* C a soluției. Relația de mai sus se mai poate scrie:

$$p_{osm}V = nRT, \tag{215}$$

și este analoagă cu ecuația a n moli de gaz în stare perfectă.

Pentru $n = 1$, relația devine:

$$p_{osm}V = RT. \tag{216}$$

Această expresie reprezintă legea lui van't Hoff: *presiunea osmotică a unei soluții este egală cu presiunea pe care substanța dizolvată ar exercita-o, dacă ar fi în stare gazoasă și ar ocupa un volum egal cu cel al soluției.*

Soluțiilor diluate de neelectroliți li se poate aplica și legea lui Avogadro: *două soluții echimoleculare, în aceleași condiții de temperatură, au aceeași presiune osmotică*, adică sînt *izoosmotice*. Această lege se poate enunța și astfel: *două soluții izoosmotice în aceleași condiții de temperatură, sînt izotonice, adică au același număr de molecule de substanță dizolvată.*

Concentrația molară, C, fiind egală cu raportul dintre concentrația, c, a soluției și masa moleculară, M, a substanței, se poate scrie relația:

$$p_{osm} = \frac{c}{M}RT, \tag{217}$$

din care poate fi calculată masa moleculară, M:

$$M = \frac{cRT}{p_{osm}}. \tag{218}$$

Cînd două soluții se deosebesc prin presiunile osmotice, soluția cu presiunea osmotică mai mare se numește *hipertonică* în raport cu cealaltă care se numește *hipotonică*.

Moleculele dizolvantului difuzează prin membrana semipermeabilă, de la soluția hipotonică la cea hipertonică, pînă la egalarea presiunilor osmotice.

Prin membrana celulară care este semipermeabilă, difuzează numai moleculele apei și anumiți ioni (Na^+, K^+, Cl^- etc.). Cînd se introduc unele celule vegetale într-o soluție hipertonică, apa din ele difuzează în afara lor (exosmoză), protoplastul se desprinde de pereții celulari și protoplasma celulară se contractă, producîndu-se *plasmoliza celulară*, adică distrugerea celulei.

Cînd sînt introduse celule vegetale într-o soluție hipotonică, apa din soluție difuzează în interiorul lor (endosmoză), protoplasma celulară își mărește volumul, avînd loc fenomenul numit *turgescență* (lat. *turgesco, -ĕre*, a se umfla). Acestui fenomen i se datorește starea normală a plantelor. Cînd cantitatea de apă evaporată din plante este mai mare decît cea difuzată în celule prin endosmoză, plantele respective se veștejesc.

Cînd sînt introduse hematii într-o soluție hipertonică de NaCl, apa din ele difuzează în afara lor (exosmoză), protoplasma lor se contractă și hematiile se retractează. În caz contrar, la introducerea hematiilor într-o soluție hipotonică de NaCl, apa din soluție difuzează în hematii care se umflă treptat, pînă cînd membranele lor se sparg și conținutul

celular se răspîndeşte în soluţia respectivă. Această distrugere a hematiilor se numeşte *hemoliză* (gr. *haima*, sînge + gr. lysis, descompunere) sau *hemoclazie*. Hemoliza este un proces patologic care se datoreşte fie unor agenţi patogeni (hemolizinele unor şerpi, ca de exemplu, vipera şi cobra), fie unor substanţe chimice (saponine) fie în sfîrşit unor factori fizici (coborîrea presiunii osmotice, variaţii termice excesive etc.).

Plasma sanguină este izoosmotică faţă de soluţiile existente în interiorul elementelor figurate ale sîngelui. Datorită acestui fapt la introducerea unor soluţii în organism prin *perfuzie*, adică pe cale *parenterală*, soluţiile respective trebuie să fie izoosmotice cu lichidele din organism, adică presiunile lor osmotice să fie egale cu cea a unei soluţii de NaCl 8,6 ‰ (ser fiziologic).

Menţinerea constantă a presiunii osmotice în organismul animal se datoreşte aparatului excretor care elimină excesul de apă sau de săruri. Totalitatea proceselor care menţin constantă presiunea osmotică din organism se numeşte *osmoreglare*.

10.1.2.5.2. *Micşorarea presiunii de vapori a soluţiilor*. Pe cale experimentală s-a dovedit că presiunea de vapori a unei soluţii este mai mică decît cea a solventului său în stare pură. Orice soluţie tinde să se dilueze prin difuziune şi în acelaşi timp să se concentreze prin evaporare. Pentru a se menţine constantă concentraţia soluţiilor, conform principiului lui Le Chatelier, acestea îşi micşorează presiunea de vapori.

F. M. Raoult a descoperit (1887) legea ce-i poartă numele: ***presiunea de vapori a unei soluţii este direct proporţională cu fracţia molară a substanţei dizolvate.***

Notîndu-se cu p_0 şi p presiunile de vapori ale dizolvantului pur şi soluţiei şi cu x_2 fracţia molară [1] a substanţei dizolvate, legea lui Raoult se reprezintă prin relaţia:

$$p_0 - p = x_2 p_0. \qquad (219)$$

Legea lui Raoult este valabilă, cu condiţia ca dizolvarea să aibă loc fără variaţie de volum. Soluţiile care îndeplinesc această condiţie se numesc *ideale*. De obicei însă volumul soluţiei este mai mic decît suma volumelor dizolvantului şi al substanţei dizolvate, deoarece se produce o contracţie de volum.

Relaţia (219) se mai poate scrie:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{x_2 p_0}{p_0} = x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \qquad (220)$$

Raportul $\frac{p_0 - p}{p_0}$ se numeşte *scădere relativă a presiunii de vapori*, iar diferenţa, $p_0 - p$, se numeşte *scădere a presiunii de vapori*.

[1] Fracţia molară (x_2) a unei soluţii formate din n_1 moli de solvent şi n_2 moli de substanţă este dată de relaţia:

$$x_2 = \frac{\text{numărul molilor de substanţă}}{\text{numărul total de moli}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \qquad (221)$$

Suma fracţiilor molare ale componenţilor unei soluţii este egală cu unitatea ($x_1 + x_2 = 1$).

Dacă soluţia conţine m_1 grame de dizolvant cu masa moleculară M_1 şi m_2 grame de substanţă cu masa moleculară M_2, se poate scrie:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \tag{222}$$

şi

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2}, \tag{223}$$

astfel încît:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}. \tag{224}$$

Soluţia fiind diluată, n_2 poate fi considerat neglijabil în raport cu n_1 şi astfel:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1}} = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{M_1}{m_1}, \tag{225}$$

din care rezultă masa moleculară M_2 a substanţei dizolvate:

$$M_2 = \frac{m_1 m_2}{M_1}. \tag{226}$$

Legea lui Raoult poate fi enunţată şi astfel: *într-o soluţie presiunea de vapori a dizolvantului este proporţională cu fracţia molară a acestuia:*

$$p = p_0 x_1, \tag{227}$$

în care fracţia molară x_1 a dizolvantului este subunitară, deoarece $x_1 + x_2 = 1$.

10.1.2.5.3. Urcarea punctului de fierbere al unei soluţii diluate de neelectrolit. Punctul de fierbere al unei soluţii de acest fel este mai ridicat decît cel al dizolvantului pur. De exemplu, la 760 torr apa fierbe la 100°, iar o soluţie molală de zahăr (342 g zahăr la 1 000 g apă) sau de uree (60 g uree la 1 000 g apă) fierbe la 100, 52°; o soluţie decimolală de zahăr (34,2 g la 1 000 g apă) sau de uree (6 g uree la 1 000 g apă) fierbe la 100,052°; o soluţie centimolală de zahăr (3,42 g la 1 000 g apă) sau de uree (0,6 g la 1 000 g apă) fierbe la 100,0052° ş.a.m.d.

Pe baza acestor date poate fi enunţată *legea ebulioscopiei*, descoperită de F. M. Raoult:

— urcarea punctului de fierbere al unei soluţii este proporţională cu concentraţia soluţiei;

— cantităţi echimoleculare de neelectroliţi, dizolvate în cantităţi egale din acelaşi dizolvant, produc aceeaşi urcare a punctului de fierbere.

Prin urcare molală a punctului de fierbere (constantă ebulioscopică, K_e) *se înțelege urcarea punctului de fierbere al unei soluții care conține un mol de substanță dizolvată în* 1 000 g *dizolvant.*

Constanta ebulioscopică variază cu compoziția chimică a dizolvantului, după cum urmează :

Dizolvant	H_2O ;	C_2H_5OH ;	$(C_2H_5)_2O$;	C_6H_6 ;	CH_3-COOH ;	$CHCl_3$
K_e	0,52° ;	1,15° ;	2,11° ;	2,57° ;	3,07° ;	8,88°

Urcarea punctului de fierbere (Δ_f) al unei soluții este dată de relația :

$$\Delta_f = K_e \frac{1\,000\ m_2}{M_2 m_1}, \tag{228}$$

în care :

m_2 este masa substanței dizolvate ; M_2 — masa moleculară a substanței dizolvate ; m_1 — masa dizolvantului.

Din relația (228) rezultă valoarea masei moleculare M_2 :

$$M_2 = K_e \frac{1\,000\ m_2}{\Delta_f\ m_1}. \tag{229}$$

Pe cale ebulioscopică poate fi determinată masa moleculară a unei substanțe în stare dizolvată. Pentru aceasta se utilizează un *ebulioscop* (fig. 112) prevăzut cu un termometru B e c k m a n n, cu ajutorul căruia se determină diferența de temperatură dintre dizolvant și soluție și nu temperatura ca atare. De aceea se mai numește termometru *diferențial.* Diferența de temperatură poate fi citită la acest termometru pînă la a mia parte dintr-un grad C e l s i u s (0,001°C).

Figura 113 reprezintă variația presiunii de vapori a unui dizolvant (apa) și a soluției respective în cadrul ebulioscopiei, *abc* și *a'b'c'* reprezentînd variația presiunii de vapori a apei și respectiv a soluției.

10.1.2.5.4. **Coborîrea punctului de solidificare al unei soluții de neelectrolit.** Punctul de solidificare (congelare) al unei soluții de acest fel este mai scăzut decît cel al dizolvantului. De exemplu, la 760 torr apa îngheață la 0°, iar o soluție molală de zahăr sau de uree îngheață la −1,86° ; o soluție decimolală de zahăr sau de uree îngheață la −0,186° ; o soluție centimolală de zahăr sau de uree îngheață la −0,0186° ș.a.m.d.

Din datele de mai sus poate fi enunțată legea *crioscopiei*, descoperită de F. M. R a o u l t :

— *coborîrea punctului de solidificare al unei soluții este proporțională cu concentrația soluției ;*

— *cantități echimoleculare de neelectroliți, dizolvate în cantități egale din același dizolvant, produc aceeași coborîre a punctului de solidificare.*

Prin coborîre molală a punctului de solidificare (constantă crioscopică, K_c) *se înțelege coborîrea produsă de un mol de substanță dizolvată în* 1 000 g *dizolvant.*

Constanta crioscopică variază cu compoziţia chimică a dizolvantului:

Dizolvant	Apă;	Benzen;	Naftalină;	Ciclohexan;	Camfor
K_c	1,86°;	5,2°;	7°;	20,2°	40°

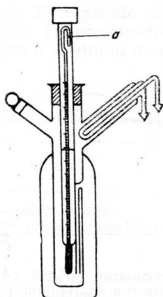


Fig. 112. Reprezentare schematică a unui ebulioscop:

a – termometru Beckmann.

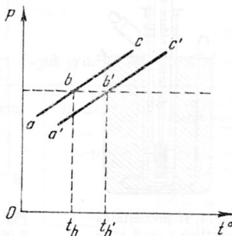


Fig. 113. Reprezentarea variaţiei *abc* a presiunii de vapori a dizolvantului (apa) şi a variaţiei *a'b'c'* a presiunii de vapori a soluţiei respective în cadrul ebulioscopiei.

Prin metoda crioscopică se determină masa moleculară. În acest scop se foloseşte un *crioscop* (fig. 114), prevăzut cu un termometru Beckmann.

Coborîrea punctului de solidificare (Δ_s) este dată de relaţia:

$$\Delta_s = K_c \frac{1\,000\ m_2}{M_2 m_1}; \qquad (230)$$

în care:

m_2 este masa substanţei dizolvate; M_2 — masa moleculară a substanţei dizolvate; m_1 — masa dizolvantului.

Din relaţia (230) rezultă masa moleculară M_2:

$$M_2 = K_c \frac{1\,000\ m_2}{\Delta_s\, m_1} \qquad (231)$$

Figura 115 reprezintă variaţia presiunii de vapori a dizolvantului şi a soluţiei în cadrul crioscopiei, în care *abc* şi *a'b'c'* reprezintă variaţia presiunii de vapori a dizolvantului şi respectiv a soluţiei.

Utilizîndu-se camforul (*p.t.* 177,7°) ca dizolvant, K. Rast a pus la punct un procedeu pentru determinarea maselor moleculare ale neelectro-

liţilor solubili în camfor topit şi care nu se descompun la 177,7°. În acest procedeu se utilizează în locul termometrului B e c k m a n n un termometru obişnuit, cu ajutorul căruia se măsoară temperatura ca atare pînă la a 10-a parte dintr-un grad C e l s i u s.

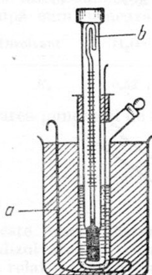


Fig. 114. Reprezentarea schematică a unui crioscop:

a – agitator; *b* – termometru B e c k m a n n.

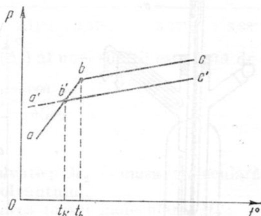


Fig. 115. Reprezentarea variaţiei *a b c* a presiunii de vapori a dizolvantului şi a variaţiei *a' b' c'* a presiunii de vapori a soluţiei în cadrul crioscopiei.

10.2. SISTEME COLOIDALE

T h o m a s G r a h a m (1861), cercetînd difuziunea soluţiilor printr-o membrană semipermeabilă, a clasificat substanţele în *cristaloide* şi *coloide*. Soluţiile celor dintîi difuzează uşor prin membrana respectivă, dînd cristale la evaporarea dizolvantului, spre deosebire de soluţiile celor din urmă care practic nu difuzează, formînd la evaporarea dizolvantului o peliculă cu aspect cleios. Albuşul de ou, cleiul şi gelatina sînt exemple de substanţe coloidale. Denumirea de soluţie coloidală corespunde mai exact realităţii decît cea de coloid, deoarece acesta reprezintă o stare cu un anumit *grad de dispersie* şi nu o substanţă, aşa cum o considera Th. G r a h a m. *Prin grad de dispersie D al unei particule se înţelege inversul diametrului său d*:

$$D = \frac{1}{d}\,. \tag{232}$$

După gradul de dispersie aceeaşi substanţă formează o soluţie moleculară sau o soluţie coloidală. De exemplu, NaCl în soluţie apoasă este o soluţie moleculară (propriu-zisă), în timp ce în etanol absolut formează o soluţie coloidală.

În locul noţiunii de soluţie coloidală trebuie folosită cea de *sistem coloidal* care are o sferă mai mare.

Orice sistem coloidal conține o *fază dispersă* și o *fază dispersantă* (mediu de dispersie), între care există o mare suprafață de separare.

Denumirea de *chimie fizică a sistemelor disperse* reflectă mai bine conținutul acestui capitol decît denumirea perimată de chimie coloidală, deoarece aici se întîlnesc nu numai reacțiile chimice din astfel de sisteme, ci și o serie de proprietăți fizice și procese fizico-chimice.

Tabela 24 cuprinde clasificarea sistemelor disperse după gradul lor de dispersie. Despre clasificarea sistemelor coloidale în funcție de starea de agregare a mediului de dispersie (v. în 1.2.2, tab. 2).

Tabela 24

Clasificarea sistemelor disperse după gradul lor de dispersie

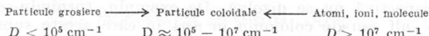
Sisteme	*d*, cm	*D*, cm^{-1}	Caracteristici ale particulelor disperse
1. Cu grad mic de dispersie (dispersie grosieră) : *emulsii și suspensii.*	$>10^{-5}$ ($>$ 100 mμ)	$<10^5$	Nu difuzează prin hîrtia de filtru și nu dializează; vizibile la microscopul optic obișnuit.
2. Cu grad de dispersie coloidală : sisteme coloidale sau soli.	$\approx 10^{-5}-10^{-7}$ (100–1mμ)	$\approx 10^5-10^7$	Difuzează prin hîrtia de filtru, fiind reținute de ultrafiltre, nu dializează și sînt vizibile la ultramicroscop.
3. Cu grad de dispersie moleculară sau ionică : soluții moleculare (reale, propriu-zise).	$<10^{-7}$ ($<$1 mμ)	$>10^7$	Difuzează prin toate filtrele, dializează și nu-sînt vizibile la ultramicroscop.

10.2.1. METODE DE OBȚINERE A LIOSOLILOR

Liosolii sînt de două feluri : *hidrosoli* (cînd mediul de dispersie este apa) și *organosoli* (cînd mediul de dispersie este un dizolvant organic : alcooli, eter etilic etc.).

Metodele de obținere sînt : *de dispersare* și *de asociere* (condensare).

În timp ce metodele de dispersare se bazează pe transformarea unor particule grosiere în particule coloidale, metodele de asociere sînt axate pe apropierea laolaltă a atomilor, a ionilor sau a moleculelor, formîndu-se astfel particule coloidale. Antagonismul dintre cele două categorii de metode se reprezintă schematic astfel :



În transformarea prin dispersare a particulelor grosiere în particule coloidale se consumă energie, pe cînd transformarea atomilor, a ionilor sau a moleculelor în particule coloidale are loc spontan pe seama rezervei

de energie potențială a sistemului. De aceea, pentru obținerea sistemelor coloidale, sînt preferabile metodele de asociere (condensare).

Cele mai cunoscute metode de dispersare sînt: *metoda dispersării electrice, a dispersării cu ajutorul ultrasunetelor* și *a dispersării chimice*, iar dintre metodele de asociere: *metoda înlocuirii dizolvantului* și *metoda condensării vaporilor*.

În metoda dispersării electrice, creată de G. Bredig (1898), în apa dintr-un voltametru se produce un arc electric între doi electrozi, confecționați din metalul care urmează a fi transformat în hidrosol, la trecerea unui curent electric continuu de 110 –120 volți. După intrarea voltametrului în stare de funcționalitate cei doi electrozi sînt distanțați între ei, realizîndu-se astfel arcul electric dorit.

Dacă în locul apei se folosește un lichid organic, la trecerea curentului acesta este descompus, rezultînd astfel un sol impurificat cu carbon. Pentru îmbunătățirea acestei metode Th. Svedberg (1905) a utilizat electrozi de Fe sau Al, metalul ce trebuie dispersat coloidal fiind introdus sub formă de granule în voltametru. La trecerea unui curent electric continuu de 220 volți între granule se produc mici arcuri electrice. Ulterior Svedberg a înlocuit curentul electric continuu cu unul alternativ de înaltă frecvență.

Cu ajutorul metodei Bredig-Svedberg s-au putut obține *organosoli* ai unor metale în metan lichid, pentan, alcool izobutilic, eter etilic etc., dispersarea metalelor fiind cu atît mai ușoară, cu cît masele lor atomice sînt mai mari.

Svedberg a obținut în 1919 printr-o metodă foarte apropiată de cea precedentă o serie de *alcoolsoli* de Cu, Ag, Au, Zn, Al, Pb, Sn, Pt.

Prin metoda dispersării cu ajutorul ultrasunetelor R. Wood și A. Loomis au obținut emulsii de Hg în apă. Această metodă este eficientă, deoarece amplitudinea vibrațiilor ultrasonore utilizate și diametrul particulelor coloidale sînt de același ordin de mărime (10^{-5} –10^{-7} cm). Prin aceeași metodă A. Szent-György și A. Szalay au depolimerizat o serie de compuși macromoleculari ca, de exemplu, polistirenul (stiroflexul) care se transformă în stiren și amidonul care trece în dextrină.

Metoda dispersării chimice se mai numește metoda *peptizării*, deoarece cu ajutorul ei proteinele se transformă în peptone. Peptizarea se datorește unei cantități mici dintr-o substanță numită *peptizator* care se adaugă unui precipitat proaspăt obținut din substanța ce urmează a fi dispersată. Peptizatorul reduce interacțiunea particulelor din precipitat, încărcîndu-le cu sarcini electrice de același fel sau micșorîndu-le gradul de solvatare. Datorită acestui fapt particulele respective se depărtează unele de altele, trecînd în sol.

În metoda înlocuirii dizolvantului mediul de dispersie în care faza dispersă formează o soluție moleculară este înlocuit cu alt mediu, în care substanța respectivă nu se dizolvă. De exemplu, turnîndu-se o soluție alcoolică de sulf sau de colofoniu în apă în care aceste substanțe sînt insolubile, rezultă hidrosolii respectivi.

Metoda condensării vaporilor se bazează pe evaporarea în vid a substanțelor și pe condensarea vaporilor formați, obținîndu-se astfel hidrosoli de Cd, Hg, P și S, precum și organosoli de Na, K etc.

10.2.2. METODE DE PURIFICARE A SOLILOR ŞI A COMPUŞILOR MACROMOLECULARI

Cea mai cunoscută metodă de acest fel este *dializa* (metoda G r a h a m), adică separarea unei substanţe dispersată coloidal de alta dispersată molecular sau ionic, prin intermediul unei *membrane semipermeabile*. În timp ce moleculele şi ionii difuzează prin astfel de membrană, particulele coloidale mari şi macromoleculele polimerilor înalţi depăşind deschiderea porilor membranei semipermeabile, nu pot difuza. Figura 116, *a* reprezintă *dializorul lui* G r a h a m, alcătuit dintr-un vas interior, de forma unui trunchi de con, în care se toarnă solul care dializează, şi un vas

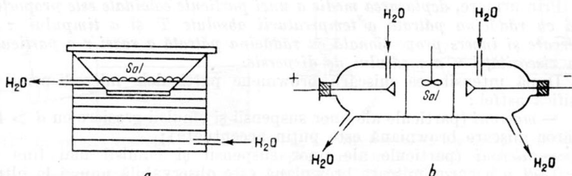


Fig. 116. Reprezentarea schematică a dializorului lui G r a h a m (*a*) şi a electrodializorului (*b*).

exterior, cilindric, în care se află apă distilată. Dializa are loc prin membrana semipermeabilă care reprezintă baza cea mică a vasului interior. Diferenţa de concentraţie dintre sol şi dizolvant este menţinută de circulaţia necontenită a apei distilate. *Electrodializa* are loc într-un *electrodializor* (fig. 116, *b*), alcătuit din trei compartimente, dintre care două marginale, ale electrozilor, în care circulă apă distilată, şi unul central, unde se află soluţia ce trebuie dializată. Compartimentarea electrodializorului făcîndu-se cu ajutorul unor membrane semipermeabile, ionii din sol sînt atraşi de cei doi electrozi sub acţiunea cîmpului electric, difuzînd prin membranele respective chiar la începutul electrodializei. Electrodializorul este utilizat în biochimie, medicină, farmacie, industria medicamentelor, industria alimentară etc.

Separarea particulelor coloidale de moleculele şi ionii dizolvantului se mai poate face prin ultracentrifugare, despre care s-a amintit în 1.2.2.1.2.2. şi prin *ultrafiltrare* cu ajutorul *ultrafiltrelor*, în care deschiderea porilor este mult mai mică decît la filtrele obişnuite. Un ultrafiltru poate fi confecţionat uşor, dacă într-o pîlnie B ü c h n e r se introduce o hîrtie de filtru, peste care se toarnă colodiu, se îndepărtează excesul şi pîlnia astfel pregătită se pune la uscat.

10.2.3. PROPRIETĂŢILE SISTEMELOR COLOIDALE

Sistemele coloidale manifestă proprietăţi *cinetice*, *optice* şi *electrice*. Proprietăţile cinetice se datoresc impulsurilor pe care moleculele din mediul de dispersie le exercită asupra particulelor coloidale mici ($d \leqslant 4\ \mu$), mediul de dispersie fiind lichid sau gazos. Această mişcare

necontenită, în zigzag, se numește browniană și s-a amintit despre ea în (6.3.1.). Deoarece la microscop ochiul nostru poate sesiza cel mult 10 mișcări pe secundă ale unei particule coloidale în mișcare browniană, *deplasarea medie*, Δ, a particulei coloidale respective rezultă din relația lui A. Einstein-M. Smoluchowschi:

$$\Delta = \sqrt{\frac{2RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi r \eta}} \cdot \sqrt{\tau} = 3{,}8 \cdot 10^{-9} \sqrt{\frac{T\tau}{r\eta}} \tag{233}$$

în care:

r este raza particulei; η — viscozitatea mediului; τ — timpul dintre două observații consecutive.

Prin urmare, *deplasarea medie a unei particule coloidale este proporțională cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute T și a timpului τ de observare și invers proporțională cu rădăcina pătrată a razei r a particulei și a viscozității η a mediului de dispersie.*

După intensitatea mișcării browniene particulele microdisperse se clasifică astfel:

— *macroni* (particule ale unor suspensii și emulsii grosiere cu $d > 4\ \mu$ a căror mișcare browniană este puțin accentuată);

— *microni* (particule ale unor suspensii și emulsii mai fine cu $d \approx 4-2\ \mu$ a căror mișcare browniană este observabilă numai la ultramicroscop);

— *ultramicroni* (submicroni) (particule coloidale și ale soluțiilor compușilor macromoleculari cu $d \approx 200-2$ mμ a căror mișcare *moleculară* este observabilă numai la ultramicroscop);

— *amicroni* (molecule și ioni din soluții reale cu $d < 2$ mμ a căror mișcare *moleculară* nu este o observabilă la ultramicroscop).

Prin intermediul mișcării browniene s-a dovedit unitatea dialectică a sistemelor disperse și existența moleculelor ca particule reale și nu ipotetice, așa cum erau considerate anterior.

Prin cercetarea mișcării browniene la ultramicroscop Jean Perrin și Paul Langevin au determinat pentru prima oară pe cale experimentală valoarea numărului lui Avogadro.

Proprietățile optice ale sistemelor coloidale se datoresc luminii care difuzează prin ele. Dintre astfel de proprietăți vor fi amintite pe scurt numai *opalescența* și *efectul* Faraday-Tyndall.

Solii examinați în lumină reflectată prezintă un aspect opalescent (de la piatra prețioasă cu aspect lăptos numită *opal*), deoarece se tulbură ușor și își schimbă culoarea în regiunea spectrală a lungimilor de undă mici. Tulburarea datorată opalescenței este observabilă numai în lumină reflectată, în timp ce tulburarea emulsiilor și suspensiilor este observabilă atît în lumină reflectată cît și în lumină directă (refractată). Opalescența se datorește difracției luminii, fiind cu atît mai accentuată, cu cît diferența dintre indicele de refracție al fazei disperse și cel al mediului de dispersie este mai mare. De aceea opalescența soluțiilor compușilor macromoleculari (soli de proteine) este mai slabă decît cea a solilor unor metale (Ag, Au etc.).

Figura 117 reprezintă observarea efectului Faraday-Tyndall care apare ca un con opalescent la trecerea unui fascicul luminos printr-un mediu de dispersie fluid, în care se află suspendate particule coloidale.

Acest efect este observabil, numai dacă privirea observatorului este perpendiculară pe direcţia de propagare a fasciculului luminos. Acest fenomen a fost observat iniţial de F a r a d a y la soli de aur şi ulterior de T y n d a l l la liosoli şi aerosoli, fiind determinat tot de difracţia luminii.

Efectul F a r a d a y-T y n d a l l este caracteristic sistemelor coloidale şi nu poate fi observat în mediile aşa-zise „optic vide" (gaze şi lichide fără impurităţi de dispersare coloidală).

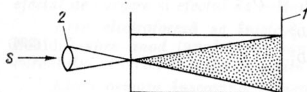


Fig. 117. Observarea efectului F a r a d a y - T y n d a l l :
1 – cuvă; 2 – lentilă convergentă; S – sursă luminoasă.

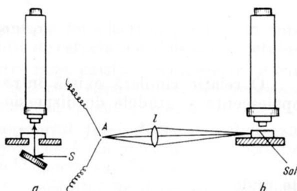


Fig. 118. Reprezentarea schematică a drumului optic al razelor de lumină *a* în microscopul obişnuit şi *b* în ultramicroscop. *S* — sursă luminoasă; *A* — arc electric; *l* — lentilă convergentă.

Ultramicroscopul şi nefelometrul sînt aplicaţii ale efectului F a r a d a y-T y n d a l l.

Figura 118 reprezintă schematic mersul razelor de lumină în microscopul obişnuit *a* şi în ultramicroscop *b*.

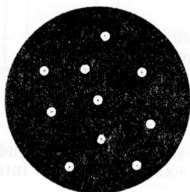


Fig. 119. Imaginea unui sol la ultramicroscop.

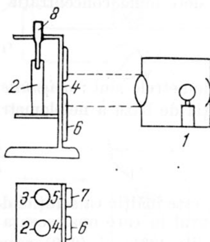


Fig. 120. Reprezentarea schematică a unui nefelometru:
1 – dispozitiv de iluminare; 2 şi 3 – cuvete; 4 şi 5 – fante; 6 şi 7 – cremaliere; 8 – ocular.

Figura 119 reprezintă imaginea unui sol la ultramicroscop. Aceasta se aseamănă cu bolta cerească într-o noapte senină.

Cu nefelometrul (fig. 120) se măsoară intensitatea opalescenţei solilor şi gradul de tulbureală a emulsiilor, suspensiilor şi aerosolilor.

Între intensitatea I_1 a opalescenței soluției de cercetat și intensitatea I_2 a opalescenței soluției etalon, raza r_1 a particulelor din soluția de cercetat și raza r_2 a particulelor din soluția etalon se află relația :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}, \tag{234}$$

de unde

$$r_1 = r_2 \sqrt[3]{\frac{I_1}{I_2}}. \tag{235}$$

O relație similară există între intensitățile I_1 și I_2 ale celor două opalescențe și gradele de dispersie D_1 și D_2 :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{D_2^3}{D_1^3}, \tag{236}$$

de unde

$$D_1 = D_2 \sqrt[3]{\frac{I_2}{I_1}}. \tag{237}$$

Din relația :

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{I_1}{I_2}, \tag{238}$$

în care c_1 este concentrația căutată și c_2 concentrația soluției etalon, se poate determina concentrația c_1 :

$$c_1 = c_2 \frac{I_1}{I_2}. \tag{239}$$

Nefelometrele sînt : *obișnuite* și *fotoelectrice*.

Relația de bază a nefelometrului obișnuit este :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{h_2}{h_1}, \tag{240}$$

în care h_1 este înălțimea soluției de cercetat și h_2 înălțimea soluției etalon, în momentul în care opalescența ambelor soluții are aceeași intensitate. Din relațiile (235) și (240) rezultă:

$$r_1 = r_2 \sqrt[3]{\frac{h_2}{h_1}}, \tag{241}$$

iar din relațiile (239) și (240) se obține :

$$c_1 = c_2 \frac{h_2}{h_1}. \quad 242)$$

Relaţiile de bază ale nefelometrului fotoelectric sînt :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{i_1}{i_2} \tag{243}$$

şi

$$c_1 = c_2 \frac{i_1}{i_2}, \tag{244}$$

în care i_1 şi i_2 sînt intensităţile curenţilor fotoelectrici produşi în fotoelement de lumina difuzată atît de soluţia de cercetat cît şi de soluţia etalon.

În soli, la limita de separare dintre faze, există sarcini electrice care imprimă acestor sisteme proprietăţi electrice : *electroforeza, electroosmoza, efectul de curgere* şi *efectul de sedimentare* sau *efectul* D o r n.

Prin electroforeză se înţelege transportul fazei disperse (solidă sau lichidă) *spre anod* (anaforeză) *sau spre catod* (cataforeză), *sub acţiunea curentului electric, în timp ce mediul de dispersie rămîne imobil.*

Electroosmoza înseamnă transportul mediului de dispersie prin porii unei membrane semiimpermeabile sub acţiunea unui curent electric, în timp ce faza dispersă rămîne imobilă.

Figura 121 reprezintă schematic *electroosmometrul* lui P e r r i n.

Aşadar, în electroforeză şi electroosmoză deplasarea unei faze se datoreşte existenţei unei forţe electromotrice.

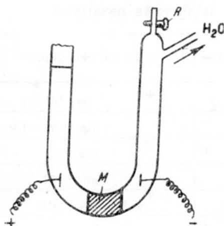


Fig. 121

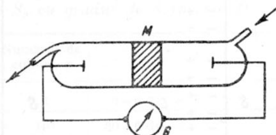


Fig. 122

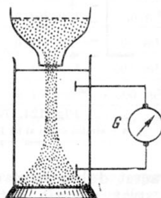


Fig. 123 →

Fig. 121. Reprezentarea schematică a electroosmometrului P e r r i n:
M – membrană poroasă ; *R* – robinet.

Fig. 122. Reprezentarea schematică a aparatului lui Q u i n c k e (efectul de curgere) :
G – galvanometru ; *M* – membrană poroasă.

Fig. 123 Reprezentarea schematică a deplasării nisipului în apă în experienţa lui D o r n (efectul de sedimentare) :
G – galvanometru.

Figura 122 reprezintă schematic *aparatul* lui G. Q u i n c k e, referitor la efectul de curgere, iar în figura 123 este reprezentat *dispozitivul* lui F. P. D o r n cu privire la *efectul de sedimentare.*

Deplasarea uneia dintre cele două faze determină existența unei forțe electromotrice care generează:

— un *potențial de curgere* cînd faza lichidă se deplasează, iar cea solidă rămîne imobilă;

— un *potențial de sedimentare* cînd faza solidă se deplasează, iar cea lichidă rămîne imobilă.

Electroforeza se folosește în procedeul C o t t r e l l pentru reținerea pulberilor industriale nocive sau a anumitor deșeuri utile (în coșurile fabricilor sînt introduse lame metalice încărcate cu electricitate negativă care resping pulberile și deșeurile încărcate cu același fel de electricitate). Electroforeza servește, de asemenea, și în industria porțelanului: în timp ce particulele mici de caolin suspendate în apă și încărcate negativ sînt atrase de un tambur rotitor de Pb încărcat pozitiv, impuritățile de Fe_2O_3 încărcate pozitiv sînt respinse, fiind antrenate de curentul de apă.

Electroosmoza servește la deshidratarea barajelor, digurilor și a unor materiale poroase (turbă etc.), precum și la fabricarea cărămizilor.

Proprietățile electrice ale sistemelor coloidale se datoresc existenței unui *strat dublu electric* (fig. 124, *b*) format din ioni cu sarcini opuse, analog stratului dublu electric al lui H e l m h o l t z care ia naștere la introducerea unei lame, de exemplu, de Cu într-o soluție de $CuSO_4$, la limita metal-soluție (fig. 124, *a*). Fiecare particulă coloidală este înconjurată

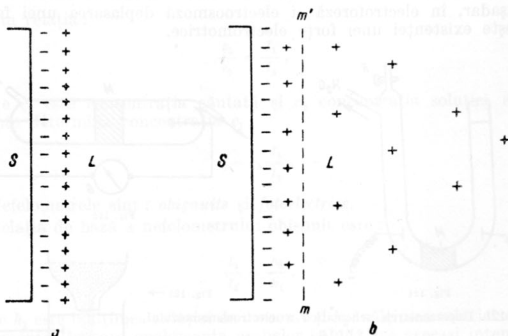


Fig. 124. Reprezentarea schematică a dublului strat electric:
a — stratul dublu al lui H e l m h o l t z; *b* — stratul dublu electric din jurul particulelor coloidale; *mm'* — plan separator între stratul electric interior și cel exterior.

de acest dublu strat electric, alcătuit dintr-un strat electric interior și un strat electric exterior. Stratul interior, compact, monomolecular („monoionic"), se află între suprafața particulei coloidale și planul *mm'*, în timp ce stratul electric exterior, difuz, are o grosime de cîteva ori mai mare decît a celui precedent. Numărului ionilor de același semn din stratul interior (de exemplu, 17, în figura 124, *b*) îi corespunde același număr

de ioni de semn contrar, dintre care o parte (de exemplu, 7) în acelaşi strat şi restul (10) în stratul exterior. După cum se poate observa din figură, concentraţia stratului exterior scade odată cu creşterea distanţei de la suprafaţa particulelor coloidale. Deoarece ionii stratului electric exterior au şi o mişcare termică dezordonată, limitată, potenţialul ξ al acestuia se numeşte *electrocinetic.*

10.2.4. FENOMENE DE SUPRAFAŢĂ

În general, sistemele coloidale se caracterizează printr-o uriaşă suprafaţă de separare între faze, ceea ce le deosebeşte radical de soluţiile propriu-zise, moleculare sau ionice. Între *energia superficială* F a unui sistem coloidal şi *suprafaţa totală*, S, a sistemului respectiv există relaţia :

$$F = \gamma S, \qquad (245)$$

în care γ este *tensiunea superficială*. Este preferabil să se utilizeze în locul suprafeţei totale S *suprafaţa specifică*, S_0, adică suprafaţa totală a tuturor particulelor disperse cuprinse într-un cm^3 de substanţă dispersată.

Presupunîndu-se că un corp de forma unui cub de 1 cm^3 este divizat în n cuburi din ce în ce mai mici (tab. 25), se constată următoarele :

Tabela 25

Creşterea suprafeţei specifice S_0 cu gradul de dispersie D

Lungimea laturii, d	D, cm^{-1}	Numărul de cuburi, n	S_0
$1 = 10^0$ cm	1	1	$6 = 6 \cdot 10^0$ cm^2
$0{,}1 = 10^{-1}$ cm	10	10^3	$60 = 6 \cdot 10$ cm^2
10^{-2} cm	10^2	10^6	$600 = 6 \cdot 10^2$ cm^2
10^{-3} cm	10^3	10^9	$6 \cdot 10^3$ cm^2
10^{-4} cm $= 1$ μ	10^4	10^{12}	$6 \cdot 10^4$ $cm^2 =$ 6 m^2
10^{-5} cm $= 100$ mμ	10^5	10^{15}	$6 \cdot 10^5$ $cm^2 =$ 60 m^2
10^{-6} cm $= 10$ mμ	10^6	10^{18}	$6 \cdot 10^6$ $cm^2 =$ 600 m^2
10^{-7} cm $= 1$ mμ	10^7	10^{21}	$6 \cdot 10^7$ $cm^2 =$ 6 000 m^2
10^{-8} cm $= 0{,}1$ mμ	10^8	10^{24}	$6 \cdot 10^8$ $cm^2 = 60\,000$ m^2

— *suprafaţa specifică a sistemelor coloidale este direct proporţională cu gradul lor de dispersie şi invers proporţională cu dimensiunile particulelor :*

$$\frac{S_0'}{S_0''} = \frac{D'}{D} = \frac{d''}{d'}, \qquad (246)$$

— numărul particulelor sistemului dispers este direct proporţional cu cubul gradului de dispersie şi invers proporţional cu cubul dimensiunilor particulelor :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{D_1^3}{D_2^3} = \frac{d_2^3}{d_1^3}. \qquad (247)$$

La suprafaţa de separare dintre fazele sistemelor eterogene se produc *fenomene de sorbţie*. Substanţa care absoarbe se numeşte *sorbant*, iar cea absorbită, alcătuită din particule în mişcare de translaţie, sub formă de gaz (vapori), lichid pur, soluţie sau suspensie se numeşte *sorbat*. După modul în care particulele mobile ale sorbatului difuzează numai la suprafaţa sorbantului sau în toată masa sa, sorbţia este de două feluri : *adsorbţie* (sorbţie superficială) şi *absorbţie* (sorbţie de volum).

Cînd în interacţiunea particulelor sorbantului cu cele ale sorbatului se produc forţe van der Waals (de coeziune sau de adeziune), sorbţia se numeşte *fizică*; sorbţia însoţită de formarea unei substanţe noi se numeşte *chimică* (chimiosorbţie sau chemosorbţie) şi este, la rîndul ei, de două feluri : chimiosorbţie *adsorbtivă* şi chimiosorbţie *absorbtivă*.

10.2.4.1. Adsorbţia

Însuşirea corpurilor poroase (cărbune amorf, diatomit, tuf vulcanic etc.) de a concentra la suprafaţa lor gaze sau vapori a fost cunoscută de multă vreme. De exemplu, botanistul M. S. Ţvet a descoperit în 1906 *adsorbţia cromatografică* (cromatografia), iar N. D. Zelinski a folosit pentru prima oară în 1915 cărbunele activat ca adsorbant al gazelor în cartuşul filtrant al măştii antigaz.

La trecerea unei soluţii printr-o coloană de adsorbţie în care se află un adsorbant pulverulent, se constată o succesiune bine delimitată a substanţelor adsorbite : în partea de sus a coloanei sînt adsorbiţi componenţii a căror capacitate de adsorbţie este maximă, iar în partea de jos a acesteia componenţii a căror capacitate de adsorbţie este minimă. Astfel, M. S. Ţvet a separat din soluţia de clorofilă 8 componenţi diferit coloraţi. Benzile colorate ale coloanei de adsorbţie formează laolaltă o *cromatogramă*.

Metoda cromatografică a fost dezvoltată apoi de E. N. Gapon, B. P. Nicolski şi este utilizată la separarea atît a compuşilor organici coloraţi cît şi a compuşilor anorganici coloraţi şi chiar incolori. Pe cale cromatografică se separă aminoacizi, proteine, vitamine, enzime etc. utilizîndu-se ca substanţe adsorbante : Al_2O_3, silicagel, argile, zeoliţi, răşini sintetice etc. În ultima vreme utilizîndu-se ca adsorbant hîrtia de filtru, metoda se numeşte *cromatografie pe hîrtie*. Se cunosc, de asemenea, *cromatografia în fază gazoasă*, *cromatografia în strat subţire* etc.

Denumirea de adsorbţie a fost introdusă de fiziologul german Emile Du Bois-Reymond, substanţa care adsoarbe numindu-se *adsorbant*, iar cea adsorbită *adsorbat*.

Adsorbţia este de două feluri : *pozitivă a* cînd este urmată de creşterea concentraţiei stratului superficial, şi *negativă b* (desorbţie) cînd este urmată

de scăderea concentrației în stratul respectiv. Ambele procese *antagoniste* sînt în echilibru dinamic :

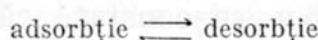


Figura 125 reprezintă schematic adsorbția pozitivă, *a*, și cea negativă, *b*, pe suprafața unei soluții.

Adsorbția are loc la limita de separare a fazelor : gaz-soluție, lichid-soluție, lichide nemiscibile (L_1 și L_2), gaz-solid și soluție-solid.

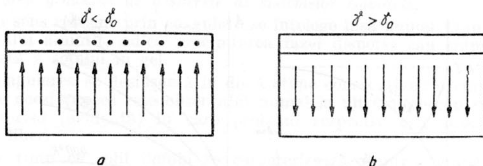


Fig. 125. Reprezentarea schematică a adsorbției :
a – pozitivă și *b* – negativă.

Mărimea *A* a adsorbției se exprimă prin cantitatea *x* de adsorbat pe unitatea de suprafață *S* :

$$A = \frac{x}{S}. \tag{248}$$

Mărimea *a* a adsorbției se exprimă, de asemenea, prin cantitatea *x* de substanță adsorbită pe unitatea de masă *m* :

$$a = \frac{x}{m}. \tag{249}$$

J. W. Gibbs, cercetînd adsorbția la limita de separație gaz-soluție, a stabilit în 1876 ecuația ce-i poartă numele :

$$A = -\frac{c}{RT}\cdot\frac{d\gamma}{dc}, \tag{250}$$

în care :

A este mărimea adsorbției ; *c* — concentrația soluției ; *R* — constanta gazelor $= 8{,}31 \cdot 510^3 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kmol^\circ K}}$; *T* — temperatura absolută ; $\left(-\frac{d\gamma}{dc}\right)$ activitatea superficială.

Activitatea superficială se notează de obicei cu litera *G* în onoarea lui Gibbs :

$$-\frac{d\gamma}{dc} = G = \frac{ART}{c}, \tag{251}$$

mărimea acesteia exprimîndu-se în unități *gibbs*. O unitate gibbs este egală cu 1 erg·cm^{-2}·1 mol.$^{-1}$.

Din ecuația lui G i b b s se constată că mărimea adsorbției este invers proporțională cu temperatura absolută. Altfel spus la scăderea temperaturii adsorbția crește și desorbția scade, iar la creșterea temperaturii adsorbția scade și desorbția crește.

Prin reprezentarea grafică a ecuației lui G i b b s pentru $T = constant$ ($RT = constant$) se obține o curbă numită izotermă de adsorbție,

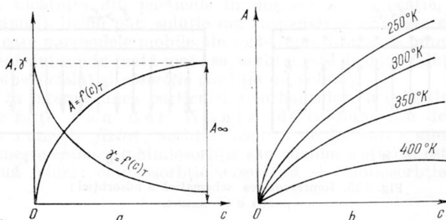


Fig. 126. Reprezentare schematică :

a – izotermele de adsorbție $A = f(c)_T$ și curba $\gamma = f(c)_T$, precum și *b* – izotermele de adsorbție *A* la diverse temperaturi.

$A = f(c)_T$, (fig. 126, *a*). În aceeași diagramă este reprezentată și curba $\gamma = f(c)_T$, iar izotermele de adsorbție *A* la diverse temperaturi sînt reprezentate în figura 126, *b*.

După I. L a n g m u i r, L. G. G u r v i c i etc. *forțele de adsorbție* sînt legături chimice, exercitate de *centrele de adsorbție* asupra particulelor adsorbantului, iar după M. P o l a n y sînt de natură fizică, datorîndu-se forțelor v a n d e r W a a l s. Există și altă concepție recentă care conferă forțelor de adsorbție un caracter mixt, fizico-chimic.

Din punctul de vedere al practicii adsorbția gazelor pe adsorbanți solizi a devenit una dintre preocupările centrale ale cercetării de specialitate. Ecuația acestui gen de adsorbție este cea dată de H. F r e u n d l i c h :

$$\frac{x}{m} = a = kc^{\frac{1}{n}}, \tag{252}$$

sau

$$\frac{x}{m} = a = kp^{\frac{1}{n}}, \tag{253}$$

în care :

a este mărimea adsorbției în moli pe 1 g de adsorbant ; *c* — concentrația de echilibru la adsorbția din soluție ; *p* — presiunea de echilibru la adsorbția gazelor ; *k* și *n* sînt constante dintre care *k* variază în limite foarte mari, iar $1/n$ este subunitar, fiind cuprins între 0,1 și 0,9.

Stabilitatea solilor, suspensiilor şi emulsiilor este mai redusă decît cea a soluţiilor obişnuite, datorită unor factori exteriori (temperatură, lumină, electricitate etc.) şi unor substanţe care produc *coagularea* acestora, adică precipitarea fazei disperse.

Coagularea înseamnă în sens larg procesul de creştere a particulelor coloidale din soli sub influenţa unor factori exteriori, ceea ce determină micşorarea gradului de dispersie al sistemelor coloidale.

În sens restrîns prin coagulare se înţelege însă numai etapa finală a procesului amintit, adică precipitarea fazei disperse sau transformarea completă a solului în gel.

Coagularea se desfăşoară în două etape consecutive : o etapă *latentă* în care acest proces este observabil numai la ultramicroscop şi o etapă *propriu-zisă* (evidentă) în care procesul respectiv este observabil cu ochiul liber.

În timp ce solii liofobi se caracterizează printr-o etapă latentă, foarte scurtă, a coagulării, urmată de etapa ei evidentă care se încheie cu precipitarea fazei disperse, solii liofili au o etapă latentă, foarte lungă, a coagulării, care nu este urmată totdeauna de etapa ei evidentă : în majoritatea cazurilor în solii liofili se formează gelul fără a se depune mai întîi faza dispersă sub formă de precipitat.

Coagularea se datoreşte unor factori ca, de exemplu, ridicarea temperaturii, ultracentrifugarea, agitarea mecanică, adaosul de electroliţi etc.

Prin prag de coagulare se înţelege concentraţia minimă, c, a unui electrolit în stare să determine coagularea evidentă a unui sol oarecare. Pragul este exprimat în milimoli la 1 litru de soluţie.

Inversul pragului de coagulare se numeşte putere, P, de coagulare a electrolitului.

La coagularea solilor cu ajutorul electroliţilor trebuie cunoscute două reguli : *regula semnului sarcinii electrice* şi *regula* Hardy-Schultze *care se referă la valenţa ionilor coagulanţi.*

Pentru ca un electrolit oarecare să coaguleze un sol, trebuie să conţină ioni ale căror sarcini electrice să neutralizeze pe cele ale particulelor disperse. În timp ce, de exemplu, solul pozitiv de $Fe(OH)_3$ este coagulat de anioni, solii negativi de As_2S_3, Ag, Au, celuloză etc. sînt coagulaţi de cationi.

Un ion a cărui valenţă este mare are o putere coagulantă mai mare (un prag de coagulare mai mic) decît alt ion cu o valenţă mai mică. De exemplu, faţă de solul negativ de As_2S_3 rapoartele dintre pragurile de coagulare ale KCl, $BaCl_2$ şi $AlCl_3$ au valorile :

$$c_{KCl} : c_{BaCl_2} : c_{AlCl_3} = 49{,}5 : 0{,}69 : 0{,}093$$

Considerîndu-se pragul de coagulare al ionului Al^{3+} egal cu unitatea, se poate scrie :

$$c_{K^+} : c_{Ba^{2+}} : c_{Al^{3+}} = 532 : 7{,}4 : 1.$$

Rapoartele dintre puterile de coagulare ale acelorași ioni sînt:

$$P_{K^+} : P_{Ba^{2+}} : P_{Al^{3+}} \approx 1 : 7,4 : 532.$$

Ionii cu aceeași valență respectiv aceeași sarcină electrică se deosebesc între ei prin puterea lor de coagulare care este cu atît mai mare, cu cît raza ionului hidratat este mai mică (potrivit legii lui Coulomb). În funcție de capacitatea lor de coagulare ionii au fost grupați în așa-numitele *serii liotrope*.

Seria liotropă a cationilor metalelor alcaline este:

$$P_{Cs^+} > P_{Rb^+} > P_{NH_4^+} > P_{K^+} > P_{Na^+} > P_{Li^+}$$

adică puterea de coagulare crește de la Li^+ la Cs^+.

Seria liotropă a unor ioni negativi este:

$$P_{CNS^-} > P_{I^-} > P_{Br^-} > P_{NO_3^-} > P_{Cl^-} > P_{F^-}$$

adică puterea de coagulare crește de la F^- la CNS^-.

Puterea de coagulare a ionilor organici este mai mare decît cea a ionilor minerali. De exemplu, în raport cu KCl, la coagularea hidrosolului de $Al(OH)_3$ *picratul de potasiu* are o putere de coagulare de 5 ori mai mare, iar la coagularea hidrosolului de As_2S_3 *clorhidratul de anilină* are o putere de coagulare de 20 de ori mai mare și *clorhidratul de morfină* de 120 de ori mai mare.

Prin coagulare mutuală (reciprocă) *se înțelege coagularea unui sol cu alt sol care are o sarcină electrică opusă.* De exemplu, particulele coloidale din solul de $Fe(OH)_3$, încărcate pozitiv, sînt coagulate cu ajutorul particulelor coloidale din solul de As_2S_3, încărcate negativ. Coagularea reciprocă a solilor se mai numește procedeu Biltz, după numele celui care a cercetat-o.

Prin coagularea solilor liofobi se obține un *precipitat* sau *coagulat.* Sub acțiunea unui peptizator are loc retransformarea coagulatului în fază dispersă în cursul peptizării.

Peptizarea este, de fapt, opusul coagulării, deoarece particulele coagulatului dobîndesc sarcina electrică a ionilor peptizatori și se resping reciproc, producîndu-se afînarea acestuia. Coagulatul afînat trece, la rîndul lui, prin mișcare browniană, în soluție.

10.2.6 SOLI LIOFILI

Astfel de soli se cunosc și sub numele de soluții ale unor compuși macromoleculari, fiind sisteme omogene cu grad de dispersie molecular, respectiv ionic. Solii liofili sînt formați din macromolecule, spre deosebire de solii liofobi care sînt alcătuiți din *miceli* (micele). Tabela 26 reprezintă proprietățile solilor liofobi și ale celor liofili.

Trebuie subliniat faptul că solii liofili deși sînt soluții reale, totuși — datorită dimensiunilor mari ale macromoleculelor componente — diferă radical de soluțiile propriu-zise.

Tabela 26

Proprietăți ale solilor liofobi și ale celor liofili

Soli liofobi	Soli liofili
a) Iau naștere prin acțiunea unor factori exteriori sau cu ajutorul unei acțiuni de natură chimică ;	*a*) Se formează cînd o substanță macromoleculară absoarbe un lichid cu o masă moleculară mică ;
b) Faza dispersă și mediul de dispersie nu interacționează, adică între fazele respective există liofobie ;	*b*) Faza dispersă și mediul de dispersie interacționează, adică între fazele respective există liofilie ;
c) Viscozitatea fazei disperse se deosebește prea puțin de cea a mediului de dispersie ;	*c*) Viscozitatea fazei disperse se deosebește foarte mult de cea a mediului de dispersie ;
d) Coagularea este *ireversibilă* și poate fi efectuată cu cantități mici de electroliți ;	*d*) Coagularea este *reversibilă* și se face cu cantități mari de electroliți ;
e) Prezintă un efect Faraday-Tyndall accentuat și o mișcare browniană puternică ;	*e*) În locul efectului Faraday-Tyndall prezintă un *con de lumină difuză*, iar mișcarea browniană este foarte slabă ;
f) Cei mai mulți soli liofobi sînt *suspensoizi* ($S \rightarrow L$)	*f*) Solii liofili sînt sisteme omogene lichide, binare, numite și *emulsoizi* ($L_1 \rightarrow L_2$)

10.2.7. IMBIBIȚIE

Prin imbibiție se înțelege procesul în care o substanță cu o masă moleculară mare absoarbe un lichid a cărui masă moleculară este mică, mărindu-și foarte mult volumul. De exemplu, gelatina, îmbibîndu-se cu apă își mărește volumul de aproape 14 ori.

Dizolvarea unui compus macromolecular are loc în patru etape :
— *etapa inițială* în care solventul pur, L_1, și compusul macromolecular, L_2, formează un sistem *eterogen bifazic* (fig. 127, *a*) ;
— *etapa de imbibiție* în care o parte din solventul pur se îmbibă în compusul macromolecular, $L_1 \rightarrow L_2$, delimitîndu-se două faze lichide : solventul pur și solventul îmbibat în compusul macromolecular (fig. 127, *b*) ;

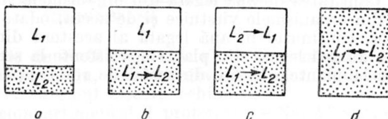


Fig. 127. Reprezentarea schematică a etapelor de dizolvare a unui compus macromolecular, L_2, într-un solvent, L_1.

— *etapa formării celei de a doua soluții*, $L_2 \rightarrow L_1$, în care se delimitează tot două faze : soluția compusului macromolecular în solvent, $L_2 \rightarrow L_1$, și solventul îmbibat în compusul macromolecular (fig. 127, *c*) ;
— *etapa dizolvării totale*, adică trecerea sistemului eterogen bifazic într-un sistem omogen, $L_1 \rightarrow L_2$, (fig. 127, *d*).

Dizolvarea cauciucului în benzen, a triazotatului de celuloză în acetonă, a proteinelor în apă și a celulozei în soluția cuproamoniacală, numită și *reactiv* S c h w e i t z e r sau *cuproxam*, trece prin toate etapele amintite mai sus.

Imbibiția are un rol însemnat în etapa preliminară a procesului de digestie bucală și gastrică, în umectarea fructelor și legumelor deshidratate, precum și a pesmeților, în fierberea unor alimente la 100° sau la temperaturi superioare (în autoclave), în apariția edemelor și în contracția musculară. Pregătirea cleiurilor și lacurilor prin dizolvarea unor compuși macromoleculari în apă, fabricarea mătăsii artificiale, tăbăcirea, mercerizarea firelor de bumbac și prelucrarea celulozei prin procedee alcaline sînt, de asemenea, aplicații ale imbibiției.

10.2.8. APA LIBERĂ ȘI APA LEGATĂ

În compușii macromoleculari îmbibați cu apă, acest solvent se înfățișează în două forme principale: sub formă de apă *liberă* (capilară) și sub formă de apă *legată* care, la rîndul ei, este de două feluri: *apă de cristalizare* și *apă de hidratare*.

Cantitatea de apă legată din compușii macromoleculari este cu atît mai mare, cu cît aceștia sînt mai hidrofili. De exemplu, în agar-agar cantitatea de apă este de două ori mai mare decît conținutul acestuia în substanță uscată.

Apa liberă se deosebește de cea legată și prin unele proprietăți fizice. Astfel, în timp ce apa liberă îngheață la 0° și 760 torr, are o densitate mică ($\rho = 1$ g/cm^3) și o constantă dielectrică foarte mare ($\varepsilon = 80$), apa legată îngheață cu mult sub 0°, are o densitate dublă ($\rho = 2$ g/cm^3) și o constantă dielectrică mică ($\varepsilon = 2$), din care cauză capacitatea sa ionizantă față de electroliți este neglijabilă.

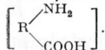
Apa legată se comportă în organism ca o substanță semisolidă. Astfel se explică faptul că în organismul unor viețuitoare conținutul în substanță uscată deși este foarte mic în raport cu cel în apă legată, totuși forma acestora rămîne aceeași. De exemplu, meduza conține abia 1% substanță uscată față de 99% apă legată și are totuși o formă proprie tocmai datorită caracterului semisolid al apei legate.

Cantitatea de apă legată din organismele tinere este mai mare decît cea din organismele vîrstnice și de aceea, odată cu îmbătrînirea organismelor, conținutul în apă legată al acestora din urmă descrește. Cantitatea de apă legată din plantele rezistente la secetă și ger este mai mare decît la plantele lipsite de astfel de rezistență.

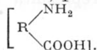
10.2.9. COLOIZI ELECTROLITICI

Proteinele, roșul de Congo etc. formînd soluții coloidale și fiind disociate electrolitic se numesc *coloizi electrolitici*. În cursul ionizării acestor substanțe se formează un *microion*, adică un ion obișnuit, difuzibil printr-o membrană semipermeabilă, și un *macroion* nedifuzibil.

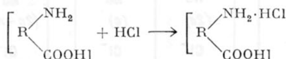
Proteina, fiind *neionogenă* la *punctul izoelectric*, nu dă săruri nici cu acizi şi nici cu bazele şi de aceea se reprezintă prin formula generală:



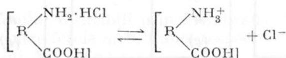
În mediu acid fiind reacţionabilă numai gruparea ei aminică, proteina se comportă ca o bază, reprezentîndu-se prin formula:



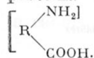
Proteina sub această formă reacţionează cu acizi, de exemplu, cu HCl, dînd *clorhidrat*:



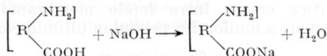
care, la rîndul lui, disociază electrolitic:



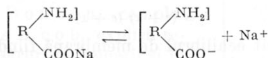
În mediu bazic fiind reacţionabilă numai gruparea ei carboxilică proteina se comportă ca un acid, reprezentîndu-se prin formula:



Proteina sub această formă reacţionează cu hidroxizii alcalini, de exemplu, cu NaOH, dînd proteinat de sodiu:



care, la rîndul lui, disociază electrolitic:



10.2.10. TEORIA LUI F. DONNAN ASUPRA ECHILIBRULUI DE MEMBRANĂ

Separîndu-se o soluţie de NaCl (fig. 128, *a*) cu o membrană semipermeabilă de colodiu, de exemplu, concentraţia *c* a ionilor fiind aceeaşi în ambele compartimente, sistemul este în echilibru.

Introducîndu-se în compartimentul *1* proteinat de Na, A^-Na^+, concentraţia ionilor Na^+ devine $2c$ şi echilibrul dispare (fig. 128, *b*). Între timp unii dintre ionii Na^+ şi Cl^- difuzează prin membrana *M* în compartimentul *2*, potrivit relaţiei lui F. Donnan:

$$[Na^+]_1\ [Cl^-]_1 = [Na^+]_2\ [Cl^-]_2 \qquad (254)$$

şi astfel echilibrul este restabilit.

Relația lui F. D o n n a n este satisfăcută dacă:

$$[Na^+]_1 > [Na^+]_2$$

$$[Cl^-]_1 < [Cl^-]_2$$

Însemnîndu-se cu x cantitatea de ioni care difuzează, figura 128, *c* reprezintă starea finală.

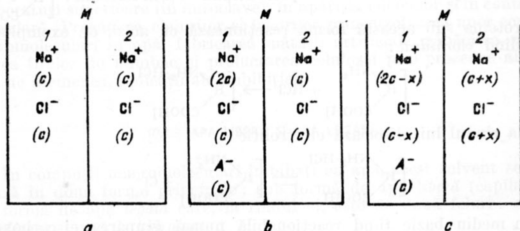


Fig. 128. Reprezentarea schematică a echilibrului de membrană: *a* — starea de echilibru; *b* — introducerea proteinatului de sodiu în compartimentul *1*; *c* — restabilirea echilibrului de membrană; *M* — membrană semipermeabilă de colodiu.

Trebuie subliniat faptul că ionii Na^+ și Cl^- difuzează numai perechi-perechi, deoarece în caz contrar difuziunea lor n-ar fi posibilă datorită forțelor electrostatice create între fețele membranei semipermeabile. Viteza de transport a ionilor din primul în ultimul compartiment este:

$$v_1 = (2c - x)(c - x), \tag{255}$$

iar viteza de transport a ionilor din ultimul în primul compartiment este:

$$v_2 = (c + x)(c + x) \tag{256}$$

La un moment dat echilibrul de membrană fiind dinamic, cele două viteze se egalează între ele:

$$v_1 = v_2, \tag{257}$$

sau

$$(2c - x)(c - x) = (c + x)(c + x), \tag{258}$$

$$2c^2 - cx - 2cx + x^2 = c^2 + 2cx + x^2, \tag{259}$$

$$2c^2 - 3cx + x^2 = c^2 + 2cx + x^2, \tag{260}$$

$$c^2 - 5cx = 0, \tag{261}$$

$$x = \frac{c^2}{5c} = \frac{c}{5}. \tag{262}$$

La echilibru concentrația ionilor Na^+ este în compartimentul *1*:

$$2c - x = 2c - \frac{c}{5} = \frac{9c}{5}, \tag{263}$$

şi în compartimentul *2*:

$$c + x = c + \frac{c}{5} = \frac{6c}{5}, \qquad (264)$$

îndeplinindu-se condiţia:

$$[Na^+]_1 > [Na^+]_2$$

În aceleaşi condiţii de echilibru concentraţia ionilor Cl^- este în compartimentul *1*:

$$c - x = c - \frac{c}{5} = \frac{4c}{5}, \qquad (265)$$

şi în compartimentul *2*:

$$c + x = c + \frac{c}{5} = \frac{6c}{5}, \qquad (266)$$

îndeplinindu-se condiţia:

$$[Cl^-]_1 < [Cl^-]_2$$

Concentraţiile ionilor difuzibili prin membrana *M* deosebindu-se una de alta, se formează între feţele membranei respective forţa electromotrice, *E*, dată de relaţia lui N e r n s t:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2} \qquad (267)$$

în care:

R este constanta gazelor $= 8{,}315 \cdot 10^3 \frac{J}{kmol°K}$; *T* — temperatura absolută; *z* — valenţa ionului; F — un faraday (96 494 coulombi), adică suma sarcinilor electrice elementare ale ionilor dintr-un ion-gram de ioni monovalenţi;

c_1 şi c_2 sînt concentraţiile NaCl din compartimentele *1* şi *2*.

Teoria lui F. D o n n a n, completată de J a c q u e s L e o b, explică repartiţia ionilor unor săruri în hematii şi în plasma sanguină. Cu ajutorul acestei teorii ne dăm seama, de exemplu, de faptul că în hematii concentraţia substanţelor proteice (proteinat de Na) este mai mare decît în plasma sanguină, iar în aceasta din urmă concentraţia în clorură de sodiu este mai mare decît în hematii, drept urmare trecerii selective a ionilor Na^+ şi Cl^- dinspre hematii spre plasma sanguină şi viceversa, conform ecuaţiei lui D o n n a n.

Fig. 129. Reprezentarea schematică a echilibrului de membrană D o n n a n-A l m a u d:
M — membrană de $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

Figura 129 reprezintă schematic echilibrul de membrană D o n n a n şi A l m a u d, în care membrana semipermeabilă este de hexacianoferat (II) cupric, prin care ionii K^+ şi Cl^- difuzează, iar ionii cristaloizi $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sînt nedifuzibili.

10.2.11. GELURI

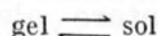
Într-o soluţie concentrată de gelatină se formează prin răcire lentă o masă cvasisolidă, ca o piftie, a cărei suprafaţă vibrează la cea mai mică atingere. Cvasisolidificarea soluţiei concentrate de gelatină se numeşte *gelatinizare* (gelifiere), iar produsul format astfel *gel*.

Geluri se formează, de asemenea, dacă în soli se adaugă electroliţi. De exemplu, solul de SiO_2 sau de CeO_2 se gelifică prin adaos de electroliţi. Gelatinizarea se deosebeşte de coagulare, deoarece în timp ce la formarea unui gel faza dispersă şi mediul de dispersie se prind laolaltă într-o masă omogenă, în coagulare cele două faze se separă între ele.

Faza dispersă a unui gel are o structură reticulară, alcătuind o *stromă*, adică o reţea continuă, în ochiurile căreia se află mediul de dispersie lichid şi particule coloidale izolate. Datorită acestui fapt gelurile au proprietăţi de trecere între substanţele solide şi cele lichide.

10.2.12. TIXOTROPIE

După o constatare a lui H. Freundlich gelurile formate prin răcire sau prin adaos de electroliţi se transformă în soli prin agitare. *Trecerea unui gel în sol prin agitare se numeşte tixotropie* (gr. *tixis*, atingere + gr. *tropos*, schimbare). După cîtva timp solul se transformă din nou în gel :



$$\text{gel} \rightleftharpoons \text{sol}$$

transformarea respectivă fiind reversibilă şi izotermă.

Tixotropia are un rol important în natură şi în tehnică. În natură, de exemplu, fluiditatea respectiv cvasisoliditatea protoplasmei se datoresc tixotropiei. Soliditatea aparentă a terenurilor mlăştinoase şi fluidizarea unor straturi geologice alcătuite din argile bentonitice se datoresc, de asemenea, tixotropiei. Argilelor bentonitice li se datoreşte alunecarea rocilor situate deasupra lor şi, de aceea, sînt utilizate ca atare la forarea puţurilor adînci, în extracţia ţiţeiului.

Modelarea plastilinei, amestecarea şi aplicarea cu pensula a culorilor de ulei sînt tot aplicaţii ale tixotropiei. Malaxarea anumitor substanţe se bazează, de asemenea, pe tixotropie, deoarece prin acest procedeu se realizează atît amestecarea substanţelor respective cît şi fluidizarea lor.

10.2.13. COACERVARE ŞI COACERVATE

Primele lucrări despre *coacervare* (lat. *coacervare*, aglomerare) au fost efectuate de cercetătorii olandezi N. G. Bugenberg de Jong şi H. R. Kruyt (1929). Aceştia au constatat că amestecin-

du-se o soluţie apoasă de gelatină cu o soluţie apoasă de gumă arabică, ambele soluţii avînd aceeaşi concentraţie (2%), aceeaşi temperatură (35°) şi acelaşi *p*H (3,5), se formează unele picături care imprimă soluţiei rezultate o anumită opalescenţă. Prin introducerea soluţiei respective la termostat la temperatura amintită picăturile se aglomerează şi se depun la fundul vasului, dînd un lichid foarte vîscos numit *coacervat*. Acest strat conţine aproape toată cantitatea de substanţă dizolvată şi ocupă

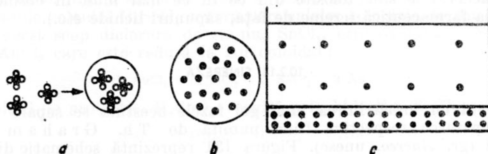


Fig. 130. Reprezentarea schematică a coacervării :
a — formarea picăturii primare ultramicroscopice din macromolecule hidratate ; *b* — picătura secundară alcătuită din picături primare ; *c* — coacervatul în stratul inferior în echilibru cu lichidul din stratul superior.

aproape a şasea parte din volumul total al soluţiei, deasupra coacervatului aflîndu-se un alt strat lichid foarte diluat, cu care este în echilibru (fig. 130).

Coacervarea unui sol se produce şi cu ajutorul unor compuşi *micromoleculari* (substanţe cu moleculă mică), electroliţi respectiv neelectroliţi. De exemplu, dacă într-o soluţie de gelatină, la punctul izoelectric şi la 50°, se adaugă treptat Na_2SO_4 respectiv C_2H_5OH, particulele dispersate se unesc cu o anumită cantitate de apă, formînd iniţial picături *ultramicroscopice*. Acestea se aglomerează, la rîndul lor, devenind vizibile la microscop sau chiar cu ochiul liber şi apoi se separă pentru a da naştere coacervatului în echilibru cu lichidul diluat de deasupra.

Coacervatul astfel obţinut conţine pe lîngă gelatină şi apă electrolitul, respectiv neelectrolitul ce a fost adăugat într-o concentraţie mult mai mică decît în stratul lichid de deasupra.

La introducerea coacervatului produs prin amestecarea soluţiei de gelatină cu cea de gumă arabică într-un cîmp electric se constată că din picăturile sale se desprind alte picături mai mici care migrează la electrozi. Dacă însă în acelaşi coacervat se adaugă o sare neutră (care nu schimbă *p*H-ul mediului), se produce un regres al coacervării.

Coacervatele care regresează într-un cîmp electric sau sub influenţa unor săruri neutre se numesc coacervate *complexe*, spre deosebire de altele care nu manifestă astfel de proprietăţi şi se numesc coacervate *simple*.

Coacervarea are un rol însemnat în natură şi în tehnică. De exemplu, protoplasma celulară se comportă ca un coacervat format din proteine şi apă (I. A. O p a r i n), explicîndu-se astfel stabilitatea şi reactivitatea protoplasmei. În coacervatele proteice complexe, obţinute pe cale artificială, picăturile mici de coacervat adsorb din exterior substanţe care interacţionează cu proteinele, iar în picăturile mai mari de coacervat se

formează un fel de *vacuole*. I. A. O p a r i n, ţinînd seamă de aceste fapte experimentale, a tras concluzia că apariţia materiei vii se datoreşte nu moleculelor proteice, ci unor grupări ale acestora care s-au izolat din hidrosferă sub forma picăturilor de coacervat.

Cercetătorii sovietici A. S. K a n i k o v a şi M. G. K r i ţ m a n susţin că apariţia materiei vii poate fi explicată şi fără coacervate, deoarece unele dintre fenomenele acestora sînt observate şi la macromoleculele proteinelor.

Coacervatele sînt folosite din ce în ce mai mult în cosmetică şi industria farmaceutică (creme de faţă, săpunuri lichide etc.).

10.2.14. SINEREZA

Odată cu îmbătrînirea unui gel fazele acestuia se separă una de alta, separarea respectivă fiind numită de T h. G r a h a m (1864) *sinereză* (gr. *sinereo*, unesc). Figura 131 reprezintă schematic diferitele

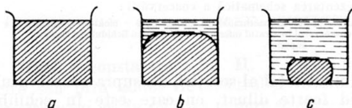


Fig. 131. Reprezentarea schematică a sinerezei: *a*, *b* şi *c* — diferitele faze ale procesului.

etape (*a*, *b*, *c*) ale sinerezei. Faza dispersă, separată la sfîrşitul sinerezei, este un gel concentrat numit *gel sineretic*, iar mediul de dispersie, separat în acelaşi timp, este un lichid diluat numit *lichid sineretic*.

Sinereza are loc fie spontan (sinereză spontană), fie sub acţiunea unor substanţe (*sinereză forţată*).

Maturarea brînzeturilor, uscarea săpunului, a pîinii şi a celorlalte produse de panificaţie, a pastei de amidon şi a vîscozei în industria textilă sînt exemple de aplicaţii ale sinerezei în practică.

10.2.15. ACŢIUNEA PROTECTOARE A SOLILOR LIOFILI

Acţiunea solilor liofili asupra celor liofobi, cărora le măreşte stabilitatea faţă de electroliţi, se numeşte o *acţiune de protecţie*, iar solii liofili folosiţi în acest scop se numesc *coloizi protectori*. Astfel, cîteva picături dintr-o soluţie de gelatină, turnate în hidrosolul roşu de aur, îi măresc acestuia stabilitatea faţă de acţiunea coagulantă a electroliţilor.

Mecanismul acţiunii de protecţie a fost explicat de R. A. Z s i g m o n d y: prin adsorbţia particulelor mai mici de sol liofil împreună cu păturile lor de solvatare particula de sol liofob dobîndeşte liofilie.

Atît în natură cît şi în tehnică acţiunea protectoare a solilor liofili are o mare importanţă. Astfel, în sînge unele săruri care se află în stare coloidală, se menţin ca atare atît timp, cît sînt protejate de compuşii macromoleculari proteici. În anumite boli concentraţia coloizilor de protecţie se micşorează, astfel încît sărurile pe care aceştia le protejează

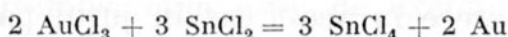
precipită parțial, depunîndu-se, de exemplu, sub formă de *calculi renali* (litiază renală), *calculi biliari* (litiază biliară) etc.

Colargolul (hidrosol de Ag) și *protargolul* (Ag coloidal în proteinat), utilizați sub formă de picături în unele boli de ochi, sînt protejați mai întîi cu dextrină.

Solii de Pd și Pt, utilizați drept catalizatori în chimia organică, sînt protejați în prealabil cu substanțe proteice.

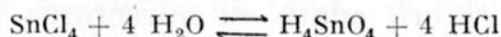
Formarea *purpurei lui* Cassius (Au coloidal) care este folosită la colorarea în roșu a *sticlei de rubin* se datorește protejării exercitate de acidul stanic coloidal H_4SnO_4 asupra particulelor coloidale de Au.

În acest scop diclorura de staniu, $SnCl_2$, este oxidată la $SnCl_4$ pe seama $AuCl_3$ care este redusă la Au coloidal:



$$2\ AuCl_3 + 3\ SnCl_2 = 3\ SnCl_4 + 2\ Au$$

iar coloidul de protecție, H_4SnO_4, rezultă prin hidroliza $SnCl_4$:



$$SnCl_4 + 4\ H_2O \rightleftharpoons H_4SnO_4 + 4\ HCl$$

10.2.16. SUSPENSII

O suspensie este un sistem dispers alcătuit dintr-o fază dispersă solidă și un mediu de dispersie lichid $S \rightarrow L$, cu un grad de dispersie mult mai mic ($D \approx 10^3 - 10^5\ cm^{-1}$) decît al solilor liofobi și al celor liofili ($D \approx 10^5 - 10^7\ cm^{-1}$).

Suspensiile sînt de două feluri: *hidrosuspensii* și *organosuspensii*, după cum mediul de dispersie este apa și respectiv un lichid organic oarecare.

Folosirea în cataliza eterogenă a unor suspensii drept catalizatori, ca de exemplu, suspensia uleioasă de Ni care se întrebuințează la hidrogenarea catalitică a uleiurilor vegetale, se datorește caracterului puternic adsorbant al suspensiilor.

Anumite materiale de construcție ca, de exemplu, cimentul, varul etc., unele produse ceramice (faianță, porțelan etc.) și anumite insectofungicide (suspensii de sulf, compuși de arsen, cupru etc.) sînt utilizate sub formă de suspensii.

10.2.17. EMULSII

O emulsie este un sistem dispers format din două faze lichide puțin solubile una în cealaltă, $L_1 \rightarrow L_2$. Picăturile fazei dispersate, L_1, în mediul de dispersie, L_2, avînd dimensiuni mici (1—50 μ), sînt observabile numai la microscop.

Între lichidele care formează o emulsie trebuie să existe o diferență de polaritate. Astfel, în timp ce unul dintre lichidele respective este polar, celălalt trebuie să fie mai puțin polar sau nepolar, un lichid organic hidrofob, numit de obicei „ulei". Din acest punct de vedere emulsiile sînt de două feluri: *ulei în apă*, $u \rightarrow a$, și *apă în ulei*, $a \rightarrow u$.

După cantitatea relativă a fazei disperse emulsiile sînt tot de două feluri: *diluate* și *concentrate* (diluate cînd concentrația fazei disperse este

sub 2 % din volumul total și concentrate cînd concentrația respectivă este cel puțin 2 % din același volum).

Emulsionarea se datorește dispersării reciproce a lichidelor puse în contact și stabilizării sistemului dispers rezultat. Pentru dispersarea reciprocă a lichidelor se utilizează mai ales ultrasunetele.

Stabilizarea emulsiilor este determinată de acțiunea unor substanțe numite *stabilizatori* (emulgatori). În lipsa unui stabilizator adecvat are loc *coalescența*, adică spargerea emulsiei, prin separarea fazelor emulsiei la care ne referim.

Stabilitatea unei emulsii se mărește, dacă stabilizatorul utilizat este o substanță tensioactivă, care micșorează tensiunea superficială, γ, la limita dintre cele două faze. Stabilitatea crește și mai mult dacă stabilizatorul este un electrolit, deoarece în acest caz în jurul particulelor de emulsie se formează un dublu strat electric.

Cercetătorul sovietic P. A. Rebinder și colaboratorii săi au dovedit că unii stabilizatori, odată cu micșorarea tensiunii superficiale, formează și o *peliculă protectoare* la suprafața picăturilor, care împiedică spargerea emulsiei. De aceea stabilizatorii respectivi au fost numiți *peliculogeni*. În această grupă intră unele substanțe macromoleculare naturale ca, de exemplu, agar-agarul, amidonul, gumele, proteinele, saponinele și unii compuși macromoleculari sintetici (săpunuri etc.).

Din categoria stabilizatorilor menționăm stabilizatorii în stare solidă: argilele, creta, gipsul, negrul de fum și oxizii metalelor grele, care acționează în mod similar.

10.2.17.1. Mecanismul emulsionării

Dacă într-o pîlnie de separare se agită apă și ulei în prezența unui stabilizator tensioactiv, se formează inițial ambele emulsii: $u \rightarrow a$ și $a \rightarrow u$, dintre care se menține numai prima emulsie, ultima fiind distrusă. Figura 132 reprezintă schematic acțiunea unui stabilizator tensioactiv.

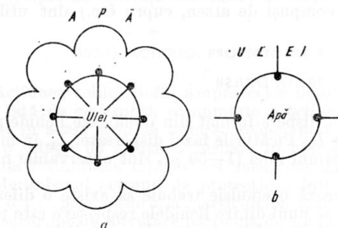


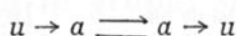
Fig. 132. Reprezentarea schematică a acțiunii unui stabilizator tensioactiv: *a* – ulei în apă; *b* – apă în ulei.

Adsorbția moleculelor stabilizatorului tensioactiv la suprafața picăturii de ulei este reprezentată în figura 132, *a*: moleculele stabilizatorului se orientează cu grupările hidrofile (carboxil, hidroxil etc.) spre apă și cu cele *oleofile* (radicali alchilici sau arilici), care sînt nepolare, spre ulei.

Datorită acestui fapt partea hidrofilă a stabilizatorului se dizolvă în apă, iar partea sa oleofilă se dizolvă în ulei. Drept urmare, la limita ulei-apă tensiunea superficială, γ, se micşorează, fapt care favorizează formarea emulsiei $u \rightarrow a$, iar pelicula protectoare formată de stabilizator la suprafaţa picăturilor determină stabilizarea emulsiei formate. Picăturile de ulei hidrofobe manifestă după protejare o oarecare hidrofilie. Stabilizarea emulsiei creşte şi mai mult, cînd stabilizatorul este un săpun, deoarece prin disociaţia electrolitică a acestuia, picăturile de ulei se încarcă negativ, respingîndu-se între ele. Orientarea moleculelor stabilizatorului cu gruparea hidrofilă spre picătura de apă în care aceasta se dizolvă, este reprezentată schematic în figura 132, *b*.

Formarea emulsiei inverse $a \rightarrow u$ se datoreşte utilizării ca stabilizator a unei substanţe hidrofobe, cum este, de exemplu, săpunul de calciu, care se dizolvă în ulei şi nu în apă.

Dacă într-o emulsie $u \rightarrow a$, care a fost stabilizată cu un săpun alcalin, se adaugă o cantitate suficientă de $CaCl_2$, se formează un săpun de Ca în urma interacţiunii acidului gras liber din ulei, cu $CaCl_2$. Săpunul de Ca avînd o acţiune antagonistă faţă de săpunul alcalin, are loc spargerea emulsiei $u \rightarrow a$ şi formarea unei emulsii inverse $a \rightarrow u$. Dacă în aceasta din urmă se toarnă o cantitate suficientă din soluţia unui hidroxid alcalin, se formează un săpun alcalin, datorită căruia are loc spargerea emulsiei $a \rightarrow u$ şi în locul ei se formează emulsia $u \rightarrow a$. Transformarea reciprocă a celor două tipuri de emulsii se numeşte *inversarea fazelor* :



$$u \rightarrow a \rightleftharpoons a \rightarrow u$$

Laptele este un exemplu de emulsie $u \rightarrow a$, iar untul un exemplu de emulsie inversă $a \rightarrow u$. Obţinerea untului se datoreşte transformării primei emulsii în ultima, fie prin agitarea laptelui în putinee, fie prin centrifugarea acestuia.

Însemnătatea emulsiilor în natură şi tehnică este uriaşă. Astfel, laptele, limfa şi sîngele, de exemplu, sînt amestecuri complexe, formate din soluţii reale, soli liofili şi emulsii, emulsionarea celor mai însemnate substanţe hrănitoare datorîndu-se proteinelor care stabilizează emulsiile respective. În grupul emulsiilor naturale amintite mai sus intră, de asemenea, ţiţeiul şi latexul (sucul lăptos al plantelor de cauciuc).

Emulsiile se utilizează pe scară largă în industria cauciucului, la fabricarea săpunului, în industria farmaceutică, în industria produselor lactate (smîntînă, frişcă, unt) etc.

Flotaţia cu uleiuri, utilizată la îmbogăţirea minereurilor, se bazează pe proprietatea unor săruri ca, de exemplu, Ag_2S, CuS, ZnS, PbS, SnS etc. de a fi hidrofobe şi oleofile şi pe hidrofilia şi oleofobia rocilor de aluminosilicaţi amestecate cu cantităţi infime de minereuri utile.

10.2.18. SPUME

O spumă este acel sistem dispers eterogen în care faza dispersă este aerul sau un gaz oarecare, iar mediul de dispersie este un lichid. Aerul, respectiv gazul se prezintă sub forma unor bule separate unele de altele prin pelicule formate din lichidul dispersant. Spumele se obţin fie prin

barbotarea aerului sau a gazului într-un lichid, fie prin agitarea lichidului într-un mediu gazos.

Spumele concentrate se stabilizează cu ajutorul unor stabilizatori numiţi *spumanţi* care sînt de trei feluri: *slabi*, *puternici* şi *intermediari*. În grupul spumanţilor slabi intră unele substanţe organice, tensioactive, cu mase moleculare mici (alcooli, fenoli, acizi carboxilici, amine). Spumanţii puternici sînt substanţe organice, macromoleculare (proteine) care formează pelicule rezistente, puternic hidratate, iar din grupul spumanţilor intermediari fac parte săpunurile.

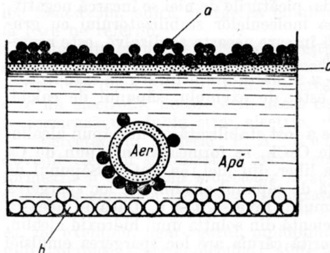


Fig. 133. Reprezentarea schematică a flotaţiei cu spumă:

a – minereu util; *b* – minereu steril; *c* – ulei de pin.

Spumele, avînd un efect dăunător în unele procese de fabricaţie ca, de exemplu, la fabricarea zahărului, sînt labilizate cu ajutorul unor substanţe numite *antispumanţi*.

Figura 133 reprezintă schematic *flotaţia cu spumă* care este procedeul optim pentru îmbogăţirea minereurilor utile. Pulberea fină, obţinută cu ajutorul ciocanelor automate, numite concasoare, este suspendată în apă. Introducîndu-se în suspensia respectivă un *agent de flotaţie* ca, de exemplu, *ulei de pin*, se formează bule de aer, la suprafaţa cărora sînt adsorbite particule de minereu util. Astfel de particule, fiind vehiculate de bulele amintite, ajung la suprafaţă, putînd fi separate astfel de cele ale minereului steril care rămîn la partea de jos a vasului de flotaţie.

10.2.19. AEROSOLI

Un aerosol este acel sistem dispers eterogen în care mediul de dispersie este aerul sau un gaz oarecare, iar faza dispersă este o substanţă lichidă, $L \to G$, sau solidă fin pulverizată $S \to G$. În primul caz aerosolii se numesc *ceţuri* şi în ultimul caz *fumuri*.

Ceţurile pot fi denumite mai corect *aeroemulsii*, iar fumurile *aerosuspensii*, deoarece sînt comparabile prin gradul lor de dispersie ($D \approx 10^3 - 10^5\ cm^{-1}$) cu emulsiile şi suspensiile.

Aerosolii au un rol important ca *centre de condensare* în formarea ploii. *Curcubeul*, alcătuit din arce concentrice colorate în culorile spectrului solar, se formează datorită picăturilor de apă fin dispersate în aer care, comportîndu-se ca nişte prisme optice, descompun razele luminoase, la ieşirea lor din ele, în cele şapte culori principale în partea opusă Soarelui: *roşu*, *oranj*, *galben*, *verde*, *albastru*, *indigo* şi *violet* (*ROGVAIV*).

Haloul (gr. *halos*, cerc, disc) este alcătuit din zone luminoase, circulare şi colorate în jurul Soarelui şi al Lunii, care se produc prin refracţia

razelor luminoase în picăturile de apă sau în cristalele de gheață prezente în straturile superioare ale atmosferei.

Insecto-fungicidele numite și *pesticide* se întrebuințează sub formă de aerosoli, fiind împrăștiate deasupra obiectivelor din avion sau din aparate special amenajate.

Aplicarea lacului (lăcuire) sau a unor metale (metalizare) pe suprafața unor obiecte poate fi efectuată și prin intermediul aerosolilor, iar administrarea unor medicamente (antibiotice, ape sulfuroase, iodurate etc.), prin inhalare, se poate face numai sub formă de aerosoli.

10.2.20. SOLI SOLIZI (SOLUȚII SOLIDE)

Un sol solid este acel sistem dispers eterogen în care faza dispersă (S_1) *este solidă, iar mediul de dispersie* (S_2) *este tot solid* ($S_1 \rightarrow S_2$). Sticlele (sticla de rubin, cu Au coloidal, emailurile etc.), pietrele prețioase naturale (rubin, topaz, safir etc.) sarea gemă și aliajele metalelor sînt principalele exemple de soli solizi.

10.2.21. SISTEME SEMICOLOIDALE

Detergenții inclusiv săpunurile, culorile de anilină, anumite substanțe tanante și unii alcaloizi intră în grupul sistemelor semicoloidale.

Un sistem semicoloidal este un amestec format din soluția moleculară și din cea coloidală a unei substanțe care reprezintă faza dispersă, comună ambelor faze între care există un echilibru dinamic :

$$\text{soluție moleculară} \rightleftharpoons \text{soluție coloidală}$$

Datorită acestui fapt sistemul coloidal manifestă proprietăți caracteristice atît soluțiilor moleculare cît și celor coloidale. Este remarcabil faptul că la temperaturi ridicate și concentrații mici se manifestă cu precădere proprietățile soluțiilor moleculare, iar la temperaturi joase și concentrații mari se manifestă mai ales proprietățile soluțiilor coloidale.

11

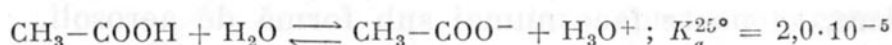
TEORII ACTUALE REFERITOARE LA ELECTROLIȚI

Unele dintre teoriile referitoare la electroliți ca, de exemplu, teoria clasică a disociației electrolitice, elaborată de S. Arrhenius în 1887 (9.1) și teoria cu privire la electroliții tari, elaborată de P. Debye și E. Hückel în 1923 (v. 9.2), se referă la soluții apoase de electroliți slabi (prima) și de electroliți tari (ultima).

11.1. IONIZAREA ACIZILOR ȘI A BAZELOR SLABE

11.1.1. IONIZAREA ACIZILOR

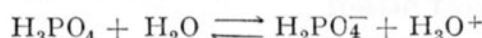
Un acid *monoprotic* (monobazic) ca, de exemplu, acidul acetic, CH_3-COOH, ionizează la dizolvarea sa în apă într-o singură *treaptă de ionizare*, deoarece conține în moleculă un singur atom de H ionizabil:



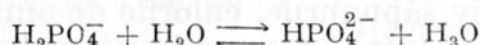
$$CH_3-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COO^- + H_3O^+;\ K_a^{25°} = 2,0\cdot10^{-5}$$

Ionul de hidroniu, H_3O^+, se hidratează cu 3 molecule de apă, dînd ionul complex foarte stabil, $H_3O^+\cdot3H_2O$ sau $H_9O_4^+$. Apa exercită asupra acizilor tari un *efect de nivelare*, astfel încît în soluție apoasă nu există nici un acid mai tare decît ionul de hidroniu. Proprietățile comune tuturor acizilor ca, de exemplu, însușirea de a avea gust acru, de a înroși hîrtia (soluția) de turnesol și de a da săruri prin neutralizarea lor cu bazele se datoresc ionilor de hidroniu existenți în soluție.

Un acid triprotic (tribazic) ca, de exemplu, acidul ortofosforic, H_3PO_4, ionizează la dizolvarea sa în apă în trei trepte de ionizare, deoarece conține în moleculă trei atomi de H ionizabili:



$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$$



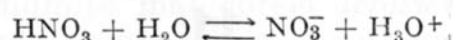
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$$

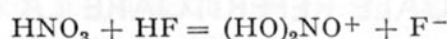
În soluția apoasă a acestui acid există, așadar, pe lîngă ioni H_3O^+, mulți anioni $H_2PO_4^-$, puțini anioni HPO_4^{2-} și foarte puțini ioni PO_4^{3-}, avîndu-se în vedere valorile din ce în ce mai mici ale constantelor K_a de aciditate în cele trei trepte de ionizare ($K_{a_1} = 7,5\cdot10^{-3}$, $K_{a_2} = 6,2\cdot10^{-8}$ și $K_{a_3} = 4,8\cdot10^{-13}$). Pe cînd în prima treaptă de ionizare formarea ionilor H_3O^+ se datorește interacțiunii moleculelor de H_3PO_4 cu cele ale apei, în celelalte trepte de ionizare tendința de formare a ionilor H_3O^+ este mult mai redusă, datorită faptului că moleculele apei interacționează cu anionii $H_2PO_4^-$ și respectiv cu anionii $H_2PO_4^{2-}$ care, la rîndul lor, își exercită atracția electrostatică asupra ionilor H_3O^+ existenți în soluție. Altfel spus atracția electrostatică exercitată de anionii amintiți mai sus asupra ionilor H_3O^+ ecranează formarea acestora din urmă.

Comportarea unui acid se datorește solventului în care există. De exemplu, acidul azotic, HNO_3, care este un acid tare în soluție apoasă:



$$HNO_3 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + H_3O^+,$$

în HF lichid se comportă ca o bază:

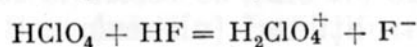


$$HNO_3 + HF = (HO)_2NO^+ + F^-$$

iar acidul percloric, $HClO_4$, care este cel mai tare și mai stabil dintre oxiacizii clorului, se comportă ca o substanță *amfoteră* (gr. *amphoteron*, ambele) sau *amfiprotică* în HF lichid:



$$HClO_4 + HF = H_2F^+ + ClO_4^-$$



$$HClO_4 + HF = H_2ClO_4^+ + F^-$$

În cazul acizilor slabi *concentrația ionilor* H^+, $[H^+]$, *este aproximativ proporțională cu rădăcina pătrată a constantei de aciditate*:

$$[H^+] \approx \sqrt{cK_a} \quad (268)$$

De exemplu, știindu-se că acidul acetic are constanta de aciditate, K_a, egală cu $1{,}85 \cdot 10^{-5}$, concentrația ionilor H^+ în soluția sa decimolară este:

$$[H^+] = \sqrt{0{,}1 \cdot 1{,}85 \cdot 10^{-5}} = 1{,}36 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Constanta de aciditate, K_a, este cu atît mai mare, cu cît acidul respectiv este mai tare. Tabela 27 cuprinde valorile constantelor de aciditate ale unor acizi monoprotici și poliprotici.

Tabela 27

Constante de aciditate ale unor acizi în soluție apoasă, la 25°

Acizi monoprotici	K_a
Acid fluorhidric, HF	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$
Acid azotos, HNO_2	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$
Acid formic, H—COOH	$1{,}76 \cdot 10^{-4}$
Acid acetic, CH_3—COOH	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
Acid monocloracetic, $ClCH_2$—COOH	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$
Acid tricloracetic, Cl_3C—COOH	$2 \cdot 10^{-1}$
Acid cianhidric, HCN	$7{,}2 \cdot 10^{-10}$
Acid fenic (fenol), C_6H_5—OH	$1{,}3 \cdot 10^{-10}$

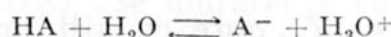
Acizi poliprotici	K_{a_1}	K_{a_2}	K_{a_3}
Acid sulfuric, H_2SO_4	$\approx \infty$	$2 \cdot 10^{-2}$	—
Acid sulfuros, H_2SO_3	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	—
Hidrogen sulfurat, H_2S	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	—
Acid fosforic, H_3PO_4	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}2 \cdot 10^{-8}$	$4{,}8 \cdot 10^{-13}$
Acid carbonic, H_2CO_3	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	$5{,}7 \cdot 10^{-11}$	—
Acid oxalic, HOOC—COOH	$5 \cdot 10^{-2}$	$5{,}2 \cdot 10^{-5}$	—
Acid malonic, HOOC—CH_2—COOH	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$	—

11.1.1.1. Activități ale moleculelor și ionilor

Prin activitate a unei molecule sau a unui ion se înțelege produsul dintre concentrația c a moleculei sau a ionului respectiv și coeficientul f de activitate :

$$a = cf. \tag{269}$$

Prin utilizarea activităților în locul concentrațiilor se obține *constanta de aciditate termodinamică*, independentă de dizolvant. De exemplu, un acid slab HA ionizează la dizolvarea în apă :



$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

constanta K de echilibru a acestei reacții fiind :

$$K = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}, \tag{270}$$

în care concentrațiile sînt exprimate în moli/litru.

Soluția acidului de mai sus fiind diluată, concentrația apei (55,5 moli/l) poate fi considerată constantă și inclusă în constanta de echilibru, astfel încît în cazul soluțiilor diluate ale acizilor slabi constanta K_a de aciditate este :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}, \tag{271}$$

sau

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}. \tag{272}$$

Cînd relația (272) se referă la soluții diluate, $[H^+]$ reprezintă de fapt tot $[H_3O^+]$.

Constanta K'_a de aciditate termodinamică este :

$$K'_a = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HA}} = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \cdot \frac{f_{A^-} \cdot f_{H^+}}{f_{HA}} = K_a \frac{f_{A^-} \cdot f_{H^+}}{f_{HA}}. \tag{273}$$

În cazul soluțiilor diluate ale acizilor slabi coeficientul de activitate al moleculelor neionizate, f_{HA}, este egal cu unitatea, astfel încît relația (273) devine :

$$K'_a = K_a(f_{A^-} \cdot f_{H^+}) = K_a(f_{\pm})^2 \tag{274}$$

în care $(f_{\pm})^2$ se numește *coeficient de activitate mediu* al ionilor A^- și H^+. Logaritmul acestui coeficient fiind :

$$\lg f_{\pm} = -A\sqrt{\mu} \tag{275}$$

în care A este o constantă egală cu 0,509 și μ este *tăria ionică a soluției*, egală cu produsul αc, dintre gradul de ionizare α și concentrația c a soluției.

Înlocuindu-se şi aplicîndu-se logaritmii în relaţia (274) se obţine relaţia :

$$\lg K_a = \lg K'_a - 2A\sqrt{\alpha c}, \tag{276}$$

cu ajutorul căreia au fost calculate constantele de aciditate termodinamice ale CH_3-COOH în soluţie apoasă la 18° şi la diferite concentraţii (tab. 28).

Tabela 28

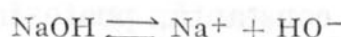
Constante de aciditate ale CH_3-COOH *în soluţie apoasă de diferite concentraţii, la 18°*

c, moli/l	α	$10^5 K_a$	$10^5 K'_a$
0,000028	0,539	1,77	1,75
0,000111	0,328	1,78	1,75
0,000218	0,248	1,78	1,75
0,00103	0,124	1,80	1,75
0,00591	0,054	1,82	1,75
0,00984	0,042	1,83	1,75
0,0523	0,019	1,85	1,72
0,119	0,012	1,85	1,69

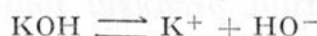
11.1.2. IONIZAREA BAZELOR SLABE

Există baze *tari* şi baze *slabe*. NaOH, KOH şi $Ba(OH)_2$ sînt exemple de baze tari, alcătuite din ioni, iar NH_3 este un exemplu de bază slabă formată din molecule.

Bazele tari prin topire sau prin dizolvare în apă pun în libertate ionii existenţi în reţelele lor cristaline. De exemplu, NaOH şi KOH prin topire pun în libertate ionii componenţi într-o singură treaptă deoarece bazele respective sînt monoacide :

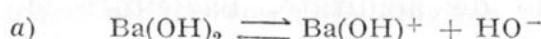


$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + HO^-$$

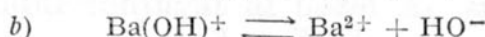


$$KOH \rightleftharpoons K^+ + HO^-$$

în timp ce $Ba(OH)_2$, fiind o bază *diacidă*, pune în libertate prin topire ionii săi în două trepte :



a) $Ba(OH)_2 \rightleftharpoons Ba(OH)^+ + HO^-$



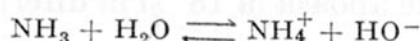
b) $Ba(OH)^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + HO^-$

Cînd NaOH, KOH şi $Ba(OH)_2$ se dizolvă în apă, ionii eliberaţi interacţionează cu moleculele apei, formînd ioni hidrataţi : $Na^+ \cdot 8H_2O$, $K^+ \cdot 4H_2O$ şi $Ba^{2+} \cdot 4H_2O$.

Ionul hidroxil, HO^-, se hidratează cu 3 molecule de apă, dînd ionul complex, $HO^- \cdot 3H_2O$ sau $H_7O_4^-$, în soluţie apoasă neexistînd nici o altă

bază mai tare decît ionul HO^-. Proprietățile comune tuturor bazelor ca, de exemplu, însușirea de a avea gust leșietic, de a înalbăstri hîrtia (soluția) roșie de turnesol și de a da săruri prin neutralizare cu acizii se datoresc ionului hidroxil prezent în soluție.

Cînd NH_3 se dizolvă în apă, are loc reacția conform ecuației :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

în care se formează ioni de amoniu și ioni hidroxil.

În această reacție apa comportîndu-se ca un acid slab, echilibrul este deplasat mult spre stînga. Aplicîndu-se legea acțiunii maselor, se poate scrie :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]\,[H_2O]}, \qquad (277)$$

sau

$$K_b = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} = 1{,}75 \cdot 10^{-5}, \qquad (278)$$

în care K_b se numește *constantă de bazicitate.*

Cu cît această constantă este mai mare, cu atît baza respectivă este mai tare. Tabela 29 cuprinde constantele de bazicitate ale unor baze în soluție apoasă, la 25°.

În apa pură există în cantități foarte mici ioni de hidroniu, H_3O^+, și ioni hidroxil, HO^-, rezultați în reacția de *autoprotoliză a apei* :



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

Apa comportîndu-se ca un acid foarte slab, constanta sa de aciditate este :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[HO^-]}{[H_2O]^2} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \text{ (la 25°)}. \qquad (279)$$

Tabela 29

Constante de bazicitate ale unor baze în soluție apoasă la 25°

Baze	Constanta de bazicitate K
Metilamină, CH_3-NH_2	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$
Amoniac, NH_3	$1{,}76 \cdot 10^{-5}$
Anilină, $C_6H_5-NH_2$	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$
Difenilamină $(C_6H_5)_2NH$	$7{,}6 \cdot 10^{-14}$

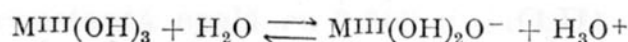
Deoarece $[H_2O]$ este constantă, poate fi inclusă în constanta de echilibru de mai sus, rezultînd *produsul ionic al apei* sau *constanta de autoprotoliză*, K_w :

$$K_w = [H_3O^+]\ [HO^-] = K_a \cdot 55{,}5 = 1{,}0 \cdot 10^{-14} \text{ (la 25°)} \qquad (280)$$

Între constantele de aciditate, bazicitate și autoprotoliză există relația :

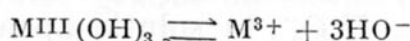
$$K_a \cdot K_b = K_w\,. \qquad (281)$$

Un hidroxid metalic ca, de exemplu, $M^{III}(OH)_3$ se comportă ca un acid :



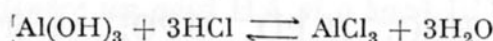
$$M^{III}(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons M^{III}(OH)_2O^- + H_3O^+$$

ca o bază :



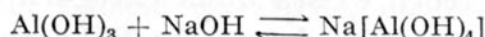
$$M^{III}(OH)_3 \rightleftharpoons M^{3+} + 3HO^-$$

sau ca un electrolit amfoter (amfolit), cum este, de exemplu, $Al(OH)_3$ care, în mediu puternic acid, se comportă ca o bază slabă:



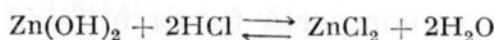
$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightleftharpoons AlCl_3 + 3H_2O$$

iar în mediu puternic alcalin ca un acid slab:



$$Al(OH)_3 + NaOH \rightleftharpoons Na[Al(OH)_4]$$

Dihidroxidul de zinc, $Zn(OH)_2$, manifestă același caracter amfoter:

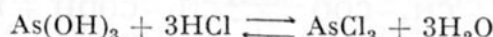


$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightleftharpoons ZnCl_2 + 2H_2O$$

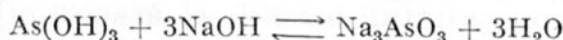


$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2[Zn(OH)_4]$$

Acidul arsenios, $As(OH)_3$ este, de asemenea, un amfolit:



$$As(OH)_3 + 3HCl \rightleftharpoons AsCl_3 + 3H_2O$$



$$As(OH)_3 + 3NaOH \rightleftharpoons Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

11.2. TEORIA TRANSFERULUI DE PROTONI

Această teorie a fost elaborată de J. N. Brönsted și T. M. Lowry în 1923, în mod independent unul de altul, pentru înlăturarea lipsurilor teoriei disociației electrolitice.

Conform teoriei transferului de protoni un acid, AH, este acea substanță ale cărei molecule manifestă tendința de a ceda cîte un proton, transformîndu-se în anionii respectivi care se numesc *baze conjugate anionice*:



$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad (282)$$

Fiecare anion A^-, la rîndul lui, tinde să accepte cîte un proton, transformîndu-se în *acidul conjugat* HA:



$$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA \qquad (283)$$

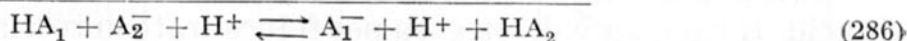
Protonul nu poate exista însă în stare liberă în soluție apoasă, astfel încît ecuațiile (282) și (283) nu reflectă realitatea. Dacă însă sînt însumate două ecuații de forma:



$$HA_1 \rightleftharpoons A_1^- + H^+ \qquad (284)$$



$$A_2^- + H^+ \rightleftharpoons HA_2 \qquad (285)$$



$$HA_1 + A_2^- + H^+ \rightleftharpoons A_1^- + H^+ + HA_2 \qquad (286)$$

se obține ecuația:



$$HA_1 + A_2^- \rightleftharpoons HA_2 + A_1^- \qquad (287)$$

care se referă la oricare dintre reacțiile acizilor și bazelor. În această ecuație HA_1 este acidul conjugat al bazei A_1^- și HA_2 acidul conjugat al bazei A_2^-.

Reacțiile cu transfer de protoni se mai numesc *reacții protolitice*.

Conform teoriei transferului de protoni există trei categorii de acizi:

— *acizi neutri* (fără sarcini electrice): CH_3-COOH, HCl, H_2SO_4, HNO_3 etc. cărora le corespund bazele conjugate anionice: CH_3-COO^-, Cl^-, HSO_4^-, NO_3^-;

— *acizi cationici*: H_3O^+ și NH_4^+ cărora le corespund bazele neutre: H_2O și respectiv NH_3;

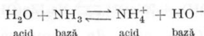
— *acizi anionici*: HSO_4^- $H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} cărora le corespund bazele anionice: SO_4^{2-}, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}.

Conform aceleiași teorii există două categorii de baze:

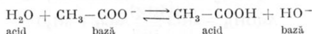
— *baze neutre* (fără sarcini electrice): NH_3, aminele și C_2H_5OH;

— *baze anionice*: HO^-, $C_2H_5O^-$, NH_2^-, CH_3-COO^-, Cl^- etc.

Apa ca dizolvant se comportă fie ca un acid:

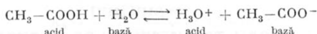


$$\underset{acid}{H_2O} + \underset{bază}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{acid}{NH_4^+} + \underset{bază}{HO^-}$$

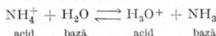


$$\underset{acid}{H_2O} + \underset{bază}{CH_3-COO^-} \rightleftharpoons \underset{acid}{CH_3-COOH} + \underset{bază}{HO^-}$$

fie ca o bază:



$$\underset{acid}{CH_3-COOH} + \underset{bază}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{acid}{H_3O^+} + \underset{bază}{CH_3-COO^-}$$



$$\underset{acid}{NH_4^+} + \underset{bază}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{acid}{H_3O^+} + \underset{bază}{NH_3}$$

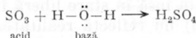
11.3. ACIZI LEWIS

După G. N. L e w i s (1923) *acizii sînt compuși deficienți în electroni care formează o legătură coordinativă cu perechea de electroni neparticipanți ai unei baze.*

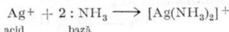
Potrivit acestei teorii substanțe ca BF_3, SO_3 și Ag^+ sînt exemple de acizi L e w i s:



$$\underset{acid}{F_3B} + \underset{bază}{:NR_3} \longrightarrow F_3B \longleftarrow NR_3$$



$$\underset{acid}{SO_3} + \underset{bază}{H-\ddot{O}-H} \longrightarrow H_2SO_4$$



$$\underset{acid}{Ag^+} + \underset{bază}{2:NH_3} \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$

Deși noțiunea de acid L e w i s are o sferă mai largă decît cea de acid B r ö n s t e d, cu greu pot fi incadrate în teoria lui G. N. L e w i s reacții cu transfer de protoni ca, de exemplu:

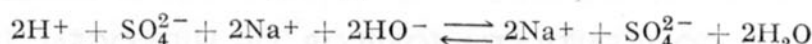


$$CH_3-COOH + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3-COO^-$$

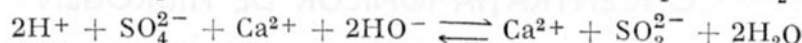
deoarece CH_3-COOH și NH_4^+ nu sînt substanțe deficiente în electroni. Prin urmare, în timp ce acizii B r ö n s t e d sînt *protici*, adică *donori de protoni*, acizii L e w i s sînt *acceptori de electroni*. Ținîndu-se seama de cele amintite mai sus, este recomandabil ca denumirea de acid să fie atribuită numai acizilor protici. Este remarcabil faptul că și în teoria lui G. N. L e w i s definiția noțiunii de bază, ca substanță donoare de electroni, este aceeași ca în teoria transferului de protoni.

11.4. NEUTRALIZARE

Reacţia exotermă dintre un acid HA *şi o bază* BOH *în care se formează o sare* AB şi *apă se numeşte neutralizare.* Cantităţile de acid şi de bază trebuie să fie echivalente pentru ca neutralizarea să fie completă. Astfel, la neutralizarea soluţiei apoase de H_2SO_4 cu NaOH sau cu $Ca(OH)_2$, 1 mol de H_2SO_4 fiind echivalent cu 2 moli de NaOH sau cu 1 mol de $Ca(OH)_2$, este necesar ca 1 mol de H_2SO_4 să reacţioneze cu 2 moli de NaOH sau cu 1 mol de $Ca(OH)_2$:

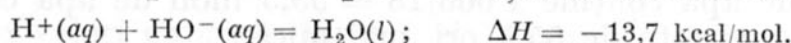


$$2H^+ + SO_4^{2-} + 2Na^+ + 2HO^- \rightleftharpoons 2Na^+ + SO_4^{2-} + 2H_2O$$



$$2H^+ + SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2HO^- \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_3^{2-} + 2H_2O$$

În timpul neutralizării se degajă o cantitate de căldură numită *căldură de neutralizare.* Oricare ar fi compoziţia chimică a acizilor şi bazelor tari în soluţie apoasă la diluare infinită (pentru 18° şi presiunea de 760 torr), căldura de neutralizare este aceeaşi ($\Delta H = -13{,}7$ kcal/mol), neutralizarea fiind reprezentată prin ecuaţia termochimică :

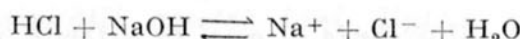


$$H^+(aq) + HO^-(aq) = H_2O(l)\,; \quad \Delta H = -13{,}7 \text{ kcal/mol.}$$

Căldura de neutralizare a acizilor tari cu baze tari în mediu anhidru şi căldura de neutralizare a acizilor slabi cu baze slabe sînt mai mici decît $-13{,}7$ kcal/mol).

11.4.1. CURBE DE NEUTRALIZARE

Neutralizarea unui acid tare, HCl, cu o bază tare, NaOH, se reprezintă astfel :



$$HCl + NaOH \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Figura 134 reprezintă unele curbe de neutralizare.

La neutralizarea unui acid tare (HCl) cu o bază tare (NaOH) (curba *1—1*) are loc o trecere bruscă de la pH = 3 la pH = 10. Pentru determinarea punctului de echivalenţă se utilizează fie roşu de metil, fie fenolftaleină. Această curbă este simetrică atît faţă de punctul neutru cît şi faţă de punctul de echivalenţă.

La neutralizarea unui acid slab (CH_3-COOH) cu o bază tare (NaOH) curba de neutralizare *2—1* este asimetrică faţă de punctul neutru, iar punctul de echivalenţă se află în mediu bazic. De aceea indicatorul utilizabil este fenolftaleina.

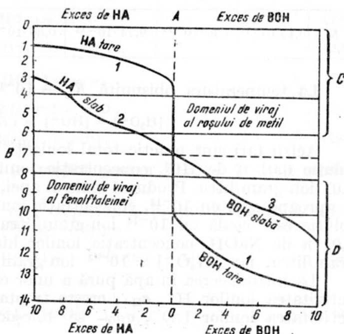


Fig. 134. Curbe de neutralizare :
A — punct de echivalenţă ; *B* — punct neutru ; *C* — domeniu acid ; *D* — domeniu bazic

La neutralizarea unui acid tare (H_2SO_4) cu o bază slabă (NH_3) curba de neutralizare *1—3* este asimetrică față de punctul neutru, iar punctul de echivalență se aplică în mediu acid. De aceea indicatorul utilizabil este roșu de metil.

La neutralizarea unui acid slab (CH_3-COOH) cu o bază slabă (NH_3) curba de neutralizare *2—3* are aspectul din figura 134 și punctul de echivalență nu poate fi obținut.

11.5. CONCENTRAȚIA IONILOR DE HIDROGEN

Constanta K_w, egală cu $[H_3O^+][HO^-]$ sau cu $a_{H^+} . a_{HO^-}$, numită *produs ionic al apei* sau *constantă autoprotolitică a apei*, a fost determinată pe cale *conductometrică* de F. W. Kohlrausch.

În apa pură $[H_3O^+] = [HO^-] = 1{,}01 \cdot 10^{-7}$ și $K_w = 1{,}02 \cdot 10^{-14}$. Deoarece un litru de apă conține 1 000/18 = 55,5 moli de apă constanta K_a de ionizare a apei este de 55,5 ori mai mică:

$$K_a = \frac{1{,}02 \cdot 10^{-14}}{55{,}5} = 0{,}018 \cdot 10^{-14} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \text{ (la 25°)}.$$

Produsul ionic al apei determinat pe cale *potențiometrică* are o valoare apropiată ($K_w = 0{,}95 . 10^{-14}$) de a celui determinat prin *conductometrie*.

Produsul ionic al apei crește cu temperatura (tab. 30).

Tabela 30

Valori ale produsului ionic al apei la diferite temperaturi

	0°	10°	18°	20°	22°	30°	50°
K	$0{,}13 \cdot 10^{-14}$	$0{,}36 \cdot 10^{-14}$	$0{,}74 \cdot 10^{-14}$	$0{,}86 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$1{,}89 \cdot 10^{-14}$	$5{,}6 \cdot 10^{-14}$

La temperatura obișnuită $K_w = 10^{-14}$. Prin urmare:

$$[H_3O^+] = [HO^-] = \sqrt{K_w} \approx 10^{-7}. \qquad (288)$$

Acizii tari sînt practic total ionizați în soluții apoase. Astfel, într-o soluție 0,01 *n* de HCl, concentrația ionilor de hidroniu este în jur de 0,01 ion-gram/litru. Produsul ionic al apei, $[H_3O^+]$ $[HO^-]$, fiind constant și aproape egal cu 10^{-14}, concentrația ionilor hidroxil, $[HO^-]$ din aceeași soluție este egală cu 10^{-14} ion-gram/litru. În mod analog într-o soluție 0,01 *n* de NaOH, concentrația ionilor hidroxil este în jur de 0,01 ion-gram/litru, iar $[H_3O^+] = 10^{-14}$ ion-gram/litru.

La introducerea în apă pură a unor cantități crescînde de HCl gazos activitatea ionilor H^+, a_{H^+}, crește treptat de 10, 100, 1000,... ori, iar activitatea ionilor HO^-, a_{HO^-} se micșorează de același număr de ori:

$[H_3O^+]$	10^{-6};	10^{-5};	10^{-4};	10^{-3};	10^{-2};	10^{-1};	$10^{0}(1)$
$[HO^-]$	10^{-8};	10^{-9};	10^{-10};	10^{-11};	10^{-12};	10^{-13};	10^{-14}

produsul ionic al apei, $[H_3O^+][HO^-]$, rămînînd mereu același, dacă temperatura rămîne constantă. Așadar, în mediu acid :

$$[H_3O^+] \approx a_{H^+} > 10^{-7}, \text{ iar } [HO^-] \approx a_{HO^-} < 10^{-7}.$$

La introducerea în apă pură a unor cantități crescînde de NaOH activitatea ionilor HO^- a_{HO^-}, crește treptat de 10, 100, 1000,... iar activitatea ionilor H^+ a_{H^+}, se micșorează de același număr de ori :

$[HO^-]$	10^{-6};	10^{-5};	10^{-4};	10^{-3};	10^{-2};	10^{-1};	$10^{0}(1)$
$[H_3O^+]$	10^{-8};	10^{-9};	10^{-10};	10^{-11};	10^{-12};	10^{-13};	10^{-14}

Prin urmare, în mediu bazic $[HO^-] \approx a_{H^+} > 10^{-7}$, iar $[H_3O^+] \approx a_{H^+} < 10^{-7}$

S. Sörensen, ținînd seama de variația concentrației ionilor de hidroniu între 1 și 10^{-14}, a logaritmat relația :

$$[H_3O^+] = 10^{-p} \tag{289}$$

în care p are valori cuprinse între 1 și 14 :

$$\lg [H_3O^+] = -p \lg 10, \tag{290}$$

$$\lg [H_3O^+] = -p, \tag{291}$$

$$-\lg [H_3O^+] = pH, \tag{292}$$

$$-\lg a_{H^+} = pH. \tag{293}$$

Prin urmare, pH-ul sau ***exponentul ionilor de H este logaritmul cu semnul minus al activității acestor ioni dintr-o soluție***. În mediu acid $pH < 7$, în mediu neutru $pH = 7$ și în mediu bazic $pH > 7$.

În mod analog :

$$[HO^-] = 10^{-p}, \tag{294}$$

$$\lg [HO^-] = -p \lg 10, \tag{295}$$

$$\lg [HO^-] = -p, \tag{296}$$

$$-\lg [HO^-] = pHO, \tag{297}$$

$$-\lg a_{HO^-} = pHO. \tag{298}$$

În mediu bazic $pHO < 7$, în mediu neutru $pHO = 7$ și în mediu acid $pHO > 7$.

Prin logaritmarea relației care reprezintă produsul ionic al apei, K_w $[H_3O^+][HO^-]$, egal cu 10^{-14}, se obține :

$$\lg[H_3O^+] + \lg [HO^-] = -14 \lg 10 = -14, \tag{299}$$

sau

$$-\lg [H_3O^+] - \lg [HO^-] = 14, \tag{300}$$

au

$$pH + pHO = 14, \tag{301}$$

de unde :

$$pH = 14 - pHO, \tag{302}$$

$$pHO = 14 - pH. \tag{303}$$

Tabela 31 cuprinde valori ale pH-ului și pHO-ului la diferite concentrații ale ionilor de hidroniu și hidroxil.

Tabela 31

Valori ale pH-ului și pHO-ului la diferite concentrații ale ionilor de hidroniu și hidroxil

$[H_3O^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$[HO^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pHO	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

Mediu ←—— Acid ——→ Neutru ←—— Bazic ——→

În sînge, suc gastric, suc intestinal, limfă, lichid cefalorahidian etc. pH-ul are în condiții normale valori constante. De exemplu, pH-ul sanguin uman este în jur de 7,36 (slab bazic), al sucului gastric este 1,7 și al sucului intestinal în jur de 8. Cînd sîngele se acidifică (acidoză), pH-ul sanguin este scăzut sub valoarea normală, iar cînd sîngele se alcalinizează (alcaloză), pH-ul sanguin este crescut peste valoarea normală.

În cazul soluțiilor pH-ul se determină pe cale fie *colorimetrică* fie *potențiometrică*. În primul caz se utilizează indicatori de culoare (tab. 32), iar în cazul al doilea aparate numite pH-metre (ionometre).

11.6. INDICATORI

Un indicator de pH (acido-bazic) este o substanță care, prin introducere în diferite soluții *virează*, adică își schimbă structura și culoarea în funcție de pH-ul soluțiilor respective.

Există patru feluri de indicatori de pH : *de culoare*, *de fluorescență*, *de adsorbție* și *turbidimetrici*.

11.6.1. INDICATORI DE CULOARE

Sînt coloranți organici al căror mecanism de modificare a culorii la punctul de viraj se explică prin intermediul teoriilor : *ionică*, *cromoforică* și *cromoforo-ionică*.

Potrivit teoriei ionice pe care a elaborat-o W. Ostwald, indicatorii sînt substanțe organice cu caracter slab acid H *In* sau slab

Indicatori necesari la determinarea colorimetrică a pH-ului

Indicatorul	Interval de viraj, în unităţi *p*H	Schimbarea culorii	
		De la	La
Albastru de timol I	1,2—2,8	Roşu	Galben
Tropeolină 00	1,3— 3,2	Roşu	Galben
Metiloranj	3,1— 4,4	Roşu	Galben
Albastru de bromfenol	3,0—4,6	Galben	Albastru-violet
Roşu de Congo	4,0—5,0	Albastru	Roşu
Roşu de metil	4,4—6,2	Roşu	Galben
Purpură de bromcrezol	5,2— 6,8	Galben	Purpură
Albastru de bromtimol	6,2— 7,6	Galben	Albastru
Lacmus	6,0—8,0	Roşu	Albastru
Roşu de fenol	6,4— 8,0	Galben	Roşu
Curcumă	8,0— 9,0	Galben	Brun
Albastru de timol II	8,0— 9,6	Galben	Albastru
Crezolftaleină	8,2— 9,8	Incolor	Roşu
Fenolftaleină	8,3—10,0	Incolor	Roşu-carmin
Timolftaleină	9,4—10,6	Incolor	Albastru
Galben de alizarină	10,0—12,0	Incolor	Galben
Tropeolină 0	11,0—13,0	Galben	Portocaliu-brun
Acid trinitrobenzoic	12,0—13,4	Incolor	Roşu -portocaliu

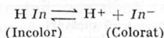
bazic *In* OH, ale căror molecule neionizate au alte culori decît cele ale ionilor care se formează din ele. Virajul se produce într-un domeniu de *p*H anumit, în care este inclus şi punctul de echivalenţă. Intervalele de ivraj în unităţi de *p*H sînt cuprinse în tabela 33.

Prin *indicator universal* se înţelege o bandă de hîrtie impregnată la diferite nivele cu indicatori. Prin introducerea indicatorului universal în soluţia cercetată se produce virajul acelui indicator de pe bandă care corespunde *p*H-ului soluţiei respective.

La introducerea unui indicator acid H *In* într-o soluţie acidă ca, de exemplu, o soluţie diluată de HCl, au loc reacţiile reprezentate prin ecuaţiile chimice:



$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$



$$\underset{\text{(Incolor)}}{H\,In} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{(Colorat)}}{In^-}$$

Tabela 33

Indicatorii cei mai folosiți și modul lor de utilizare

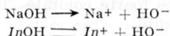
Indicatorul	Intervalul de viraj *p*H	Modul de întrebuințare, pentru 10 cm³ soluție	Schimbarea culorii	
			De la	La
Acid picric	0,0—1,3	1—2 picături soluție apoasă 1 %	Incolor	Galben
Albastru de timol I (sare de sodiu)	1,2—2,8	1—2 picături soluție apoasă 0,1 %	Roșu	Galben
Tropeolină 00	1,3—3,2	1 pictură soluție apoasă 1 %	Roșu	Galben
2,4-Dinitrofenol	2,4—4,0	1—2 picături soluție 0,1 % în etanol 50 %	Incolor	Galben
Galben de metil	2,9—4,0	1 picătură soluție 0,1 % în etanol de 90°	Roșu	Galben
Metiloranj	3,1—4,4	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Roșu	Galben
Albastru de bromfenol (sare de sodiu)	3,0—4,6	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Albastru-violet
Alizarinsulfonat de sodiu	3,7—5,2	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Violet
p. Etoxicrisoidină	3,5—5,5	1 picătură soluție 0,1 % în etanol de 90°	Roșu	Galben
Verde de bromcrezol (sare de sodiu)	4,0—5,9	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Albastru
Roșu de metil (sare de sodiu)	4,4—6,2	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Roșu	Galben
Roșu de clorfenol (sare de sodiu)	5,4—6,8	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Roșu
Albastru de bromtimol (sare de sodiu)	6,2—7,6	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Albastru
Azolitmină	5,0—8,0	5 picături soluție apoasă 0,5 %	Roșu	Albastru
Roșu de fenol (sare de sodiu)	6,4—8,0	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Roșu
Roșu de crezol	7,2—8,8	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Roșu
Naftolftaleină	7,3—8,7	1—5 picături soluție 0,1 % etanol de 70°	Roz-galben	Verde
Tropeolină 000	7,6—8,9	1 picătură soluție apoasă 0,1 %	Galben	Roșu-roz
Albastru de timol II (sare de sodiu)	8,0—9,6	1—5 picături soluție apoasă 0,1 %	Galben	Albastru

Tabela 33 (continuare)

Indicatorul	Intervalul de viraj, pH	Modul de întrebuinţare pentru 10 cm^3 soluţie	Schimbarea culorii	
			De la	La
Fenolftaleină	8,2–10,0	1–5 picături soluţie 0,1 % în etanol de 70°	Incolor	Roşu
Timolftaleină	9,4–10,6	1 picătură soluţie apoasă 0,1 % în etanol de 90°	Incolor	Albastru
Galben de alizarină	10,0–12,0	1 picătură soluţie apoasă 0,1 %	Galben	Violet
Tropeolină	11,0–13,0	1 picătură soluţie apoasă 0,1 %	Galben	Portocaliu-brun
Nitramină	11,0–13,0	1–2 picături soluţie 0,1 % în etanol de 70°	Incolor	Portocaliu-brun

Se produce o deplasare a echilibrului spre stînga în reacţia reprezentată prin ultima ecuaţie chimică, datorită faptului că H *In* este foarte puţin ionizat (are un grad de ionizare foarte mic). Astfel, are loc un *regres de ionizare* şi soluţia rămîne incoloră.

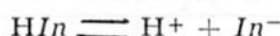
La introducerea unui indicator bazic *In* OH intr-o soluţie alcalină ca, de exemplu, o soluţie diluată de NaOH, au loc reacţiile:



$$NaOH \longrightarrow Na^+ + HO^-$$
$$InOH \rightleftharpoons In^+ + HO^-$$

Ionii In^+ pe măsură ce se formează sînt neutralizaţi de ionii hidroxil, producîndu-se astfel un *progres de ionizare* a indicatorului.

Fenolftaleina este folosită ca indicator în soluţie etanolică de 0,1% numai în mediu bazic. Echilibrul:



$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

este deplasat spre stînga în mediu acid şi spre dreapta în mediu bazic la un $pH > 8,2$, ionii In^- colorînd soluţia în roz.

A. Hantzsch în teoria sa cromoforică susţine că virajul fenolftaleinei se datoreşte schimbării structurii moleculelor acestui indicator.

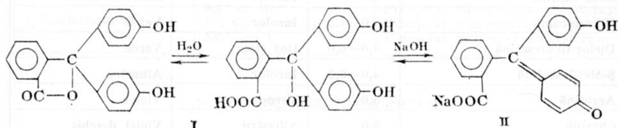


Fig. 135. Trecerea fenolftaleinei din forma lactoidă, I, în forma chinoidă, II, în mediu bazic.

Astfel, forma *lactoidă* I, incoloră, trece în mediu bazic în forma *chinoidă* II, roşie. Trecerea fenolftaleinei dintr-o formă într-alta în mediu bazic este reprezentată în figura 135.

J. Stieglitz, contopind cele două teorii precedente a elaborat o teorie nouă, cromoforo-ionică. Potrivit acestei teorii, acidul 4-dimetil-amino-azo-benzen-4'-sulfonic (metiloranj, heliantină sau oraj III) sau

sarea sa de sodiu are o formă *azoidă*, I, galbenă, și o formă *chinoidă*, II, roșie. Trecerea metiloranjului dintr-o formă într-alta în mediu acid este reprezentată în figura 136. Metiloranjul în soluție apoasă de 1% este folosit numai în mediu acid, colorîndu-se în roșu la un $pH < 4,4$ și în galben la un $pH > 4,4$.

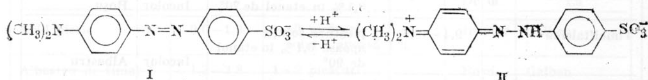


Fig. 136. Trecerea metiloranjului din forma azoidă, I, galbenă (în mediu bazic și neutru), în forma chinoidă, II, roșie (în mediu acid).

Virajul unui indicator acido-bazic avînd loc nu pentru o singură valoare a pH-ului, ci într-un interval de pH, numit *interval de viraj*, pentru determinarea punctului de echivalență se folosesc de regulă *indicatori micști* (amestecuri de indicatori).

11.6.2. INDICATORI DE FLUORESCENȚĂ

Sînt substanțe a căror culoare de fluorescență se schimbă în punctul de echivalență. Virajul de fluorescență deși este vizibil în lumină naturală, este recomandabil să se lucreze numai în lumină ultravioletă, mai ales dacă soluția de cercetat este foarte colorată. Tabela 34 cuprinde principalii indicatori de fluorescență.

Tabela 34

Indicatori de fluorescență

Indicatorul	Interval de viraj, în unități pH	Schimbarea culorii de fluorescență	
		De la	La
4-Etoxi-acridonă	1,2–3,2	Verde	Albastru
3,6-Tetrametil-diaminoxantonă	1,2–3,4	Verde	Albastru
Esculină	1,5–2,0	Incolor	Albastru
Acid salicilic	3,0	Incolor	Albastru închis
Fluoresceină	4,0–4,5	Incolor	Verde
Diclor-fluoresceină	4,0–6,0	Roz slab	Verde
β-Metilesculină	4,0–6,2	Incolor	Albastru
Acridină	5,0	Verde	Violet
Chinină	6,0	Albastru	Violet deschis
Umbeliferonă	6,5–7,5	Incolor	Albastru
4-Metil-umbeliferonă	7,0	Incolor	Albastru
Acridin-oranj	8,4–10,4	Incolor	Galben verde
Acid 2-hidroxinaftalin-3,6-disulfonic	9,5	Albastru închis	Albastru deschis
Chinină	9,5–10,0	Violet	Incolor

11.6.3. INDICATORI DE ADSORBȚIE

Sînt substanțe a căror culoare se schimbă la adsorbția pe un suport de regulă de hidroxid. Astfel de indicatori sînt de două feluri: *de tip anionic* și *de tip cationic* (tab. 35).

Tabela 35

Indicatori de adsorbție de tip anionic

Indicatorul	Folosit la	Schimbarea culorii la trecerea indicatorului din soluție pe suprafața precipitatului
Fluoresceină	Cl^-, Br^-, I^-, CNS^- cu Ag^+ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ cu Ag^+	Verde-gălbui → roz
Tetrabromfluoresceină (eozină)	Br^-, CNS^-, I^-, I^- în prezență de Cl^- cu Ag^+	Oranj-roșietic → violet-roșietic
Diclortetraiod-fluoresceină (Rose Bengal)	I^- în prezență de Cl^- cu Ag^+	Roșu-carmin → purpur
Albastru bromfenol	Cl^- cu Ag^+ $I^- + Cl^-$ cu Ag^+	Galben → verde-albastru Galben → verzui
Alizarin sulfonat de sodiu (roșu de alizarină)	CNS^- cu Ag^+ $(Fe(CN)_6]^{4-}$, MoO_4^{2-} cu Pb^{2+}	Galben → roșu Galben → roșu

Indicatori de adsorbție de tip cationic

Albastru difenilamină	Cl^-, Br^- cu Ag^+	Precipitat verde→soluție violetă
Rodamină 6 G	Ag^+ cu Br^-	Roz-gălbui→violet-roșcat
Fenosafranină	Cl^-, Br^- cu Ag^+	Precipitat roșu→precipizaz albastru
p-Etoxicrisoidină	Ag^+ cu Br^- I^-, CNS^- cu Ag^+ Ag^+ cu I^-	Precipitat albastru→precipitat roșu Precipitat roșu→precipitat galben Precipitat galben→precipitat roșu

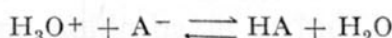
11.6.4. INDICATORI TURBIDIMETRICI

Sînt substanțe a căror solubilitate se schimbă odată cu schimbarea *p*H-ului și floculează în cursul neutralizării. Astfel de indicatori sînt de obicei coloizi care se deosebesc între ei prin punctul lor de floculare, fiind folosiți la titrarea acizilor foarte slabi ca, de exemplu, $B(OH)_3$ și $As(OH)_3$.

Izonitrozo-acetilamino-azobenzenul, al cărui *p*H de coagulare este 9, și *p*-toluen-azo-izonitrozo-acetil-*p*-toluidina, al cărui *p*H este 11,30, sînt exemple de indicatori turbidimetrici.

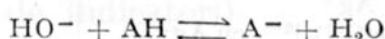
Dacă se toarnă 0,1 moli HCl (sau alt acid tare) într-un litru de apă distilată (pH = 7), pH-ul scade la 1; adăugîndu-se 0,1 moli NaOH, pH-ul crește la 13.

Dacă într-o soluție care conține 0,5 moli CH_3-COOH și 0,5 moli $CH_3-COONa$ (pH = 4,76) se adaugă 0,1 moli HCl, pH-ul soluției scade numai pînă la 4,58. Dacă aceleiași soluții i se adaugă 0,1 moli NaOH, pH-ul soluției crește numai pînă la 4,94. În primul caz neutralizarea acidului tare are loc potrivit ecuației:



$$H_3O^+ + A^- \rightleftharpoons HA + H_2O$$

iar în ultimul caz baza tare adăugată este neutralizată conform ecuației:



$$HO^- + AH \rightleftharpoons A^- + H_2O$$

Soluția care își schimbă foarte puțin pH-ul *la adăugarea unor cantități limitate de acid tare sau de bază tare se numește soluție tampon.*

Orice soluție tampon conține un acid slab și baza sa conjugată (sarea sa de sodiu) *sau* (în alt domeniu de pH) *o bază slabă și acidul ei conjugat* (sarea ei cu un acid tare).

Concentrația ionilor de hidroniu dintr-o soluție tampon se poate calcula din relația:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[\text{acid}]}{[\text{sare}]}, \tag{304}$$

sau aplicîndu-se logaritmii:

$$pH = pK_a - \lg \frac{[\text{acid}]}{[\text{sare}]}, \tag{305}$$

în care raportul [acid]/[sare] se numește *raport de tamponare.* Pentru ca o soluție oarecare să aibă acțiune tampon, trebuie ca raportul ei de tamponare să fie cuprins între 0,1 și 10, adică între $pK_a - 1$ și $pK_a + 1$. Acidul acetic are $pK_a = 4,76$, astfel încît soluția tampon acid acetic-acetat este utilizată pentru pH = 3,7–5,7 și domeniul optim de tamponare este la $p\text{H} = pK_a = 4,76$.

Pentru prepararea unei soluții tampon poate fi folosit orice acid slab și baza sa conjugată ca sare de sodiu.

Tabela 36 conține unele exemple de soluții tampon și limitele lor de tamponare.

Soluțiile tampon au numeroase întrebuințări atît în chimie cît și în biochimie. De exemplu, menținerea pH-ului sanguin la valori constante se datorește sistemelor tampon existente în sînge: Na_2HPO_4 și NaH_2PO_4, H_2CO_3 și $NaHCO_3$, precum și proteinele prin componentele lor, acidă

($-COOH$) și bazică ($-NH_2$). Trebuie subliniat totodată și faptul că reacțiile enzimatice în marea lor majoritate se desfășoară în organism numai la un anumit pH numit pH optim.

Tabela 36

Soluții tampon și limitele lor de tamponare

Soluții tampon	Limite de tamponare, în unități de pH
Glicocol-clorhidrat de glicocol	1,0–3,7
Acid acetic-acetat de sodiu	3,7–5,6
Citrat disodic-citrat trisodic	5,0–6,3
Fosfat monosodic-fosfat disodic	5,8–8,0
Acid boric-borax	6,8–9,2
Fosfat disodic-fosfat trisodic	11,0–12,0

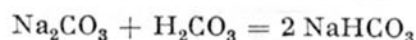
11.8. HIDROLIZA[1] SĂRURILOR

Sărurile sînt de trei feluri : *neutre*, *acide* și *bazice*.

Sărurile neutre provin din molecule de acizi di- și poliprotici în care atomii de H ionizabili sînt inlocuiți prin atomi de metale. $NaNO_3$, Na_2SO_4 și Na_3PO_4 sînt exemple de săruri care provin din molecule de HNO_3, H_2SO_4 și respectiv H_3PO_4.

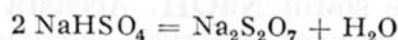
Sulfatul acid de sodiu, $NaHSO_4$, fosfatul monosodic sau fosfatul diacid de sodiu, NaH_2PO_4 și fosfatul disodic sau fosfatul monoacid de sodiu, Na_2HPO_4, sînt exemple de săruri acide.

Sărurile acide iau naștere prin neutralizarea incompletă a acizilor sau prin tratarea unui mol de sare neutră cu un mol de acid, ca în exemplul următor :



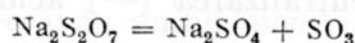
$$Na_2CO_3 + H_2CO_3 = 2\,NaHCO_3$$

Sărurile acide prin încălzire se transformă în *pirosăruri*. De exemplu, $NaHSO_4$ prin încălzire la temperatură moderată trece în pirosulfat disodic $Na_2S_2O_7$:



$$2\,NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

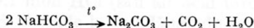
Prin încălzirea unei pirosări la temperatură ridicată se elimină anhidrida acidului respectiv, dacă aceasta din urmă este volatilă, rămînînd sarea neutră :



$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

[1] *Hidroliza* (gr. h ydor, hydastos + gr. *lysis*, descompunere) înseamnă în sens larg descompunerea unei substanț e sub acțiunea apei.

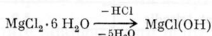
Sărurile acide ale oxiacizilor slabi trec la cald direct în săruri neutre cu dejagarea anhidridelor respective și a apei. De exemplu, $NaHCO_3$ se descompune în Na_2CO_3, CO_2 și H_2O:



$$2\,NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Sărurile bazice rezultă formal din săruri ale unor metale di- și polivalente, în care unul sau mai mulți anioni sînt înlocuiți cu ioni HO^-. De exemplu, prin tratarea $Al(OH)_3$ cu HF în soluție apoasă se obțin: difluorura monobazică de aluminiu, $AlF_2(OH)$, și fluorura dibazică de aluminiu, $AlF(OH)_2$.

Prin încălzire diclorura de magneziu hidratată cu 6 molecule de apă, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, trece în clorură bazică de magneziu, $MgCl(OH)$:



$$MgCl_2 \cdot 6\,H_2O \xrightarrow[-5H_2O]{-HCl} MgCl(OH)$$

În grupul sărurilor bazice intră și carbonații bazici de cupru, *malachita* și *azurita*.

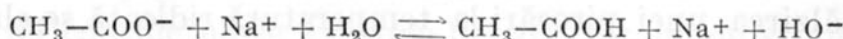
Carbonatul bazic de cupru, $Cu_2CO_3(OH)_2$, care se formează pe suprafața obiectelor de cupru sub numele de *cocleală*, este toxic și există și în natură sub formă de mineral de culoare verde, numit malachită. Celălalt carbonat bazic al cuprului se găsește ca mineral în natură sub numele de azurită, deoarece este albastru ca azurul. Compoziția chimică a azuritei corespunde formulei $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$.

Alte exemple de săruri bazice sînt: acetatul bazic de plumb, $CH_3-COOPb(OH)$, diacetatul monobazic de aluminiu, $(CH_3-COO)_2Al(OH)$, acetatul dibazic de aluminiu, $CH_3-COOAl(OH)_2$, diazotatul monobazic de bismut, $(NO_3)_2Bi(OH)$, azotatul dibazic de bismut, $NO_3Bi(OH)_2$, galatul dibazic de bismut (dermatol), $C_6H_2(OH)_3-$ $-COOBi(OH)_2$ etc.

Cînd se dizolvă în apă o sare a unui acid slab cu o bază tare ($CH_3-COONa$), o sare a unui acid tare cu o bază slabă (NH_4Cl) sau o sare a unui acid slab cu o bază slabă ($CH_3-COONH_4$), sărurile amintite interacționează de fiecare dată cu apa în cadrul unei reacții reversibile, în care reacția directă (→) reprezintă hidroliza sării respective, iar reacția inversă (←) neutralizarea acidului slab cu baza tare sau viceversa.

11.8.1. HIDROLIZA SĂRII UNUI ACID SLAB CU O BAZĂ TARE

Acetatul de sodiu, $CH_3-COONa$, este sarea acidului acetic CH_3- $-COOH$ cu hidroxidul de sodiu NaOH. Această sare la dizolvarea sa în apă reacționează cu dizolvantul, potrivit ecuației:

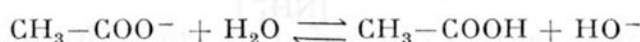


$$CH_3-COO^- + Na^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COOH + Na^+ + HO^-$$

Această reacție reversibilă reprezintă în același timp hidroliza (→) acetatului de sodiu și neutralizarea (←) acidului acetic cu hidroxid de sodiu.

Acidul acetic, fiind un acid slab, este practic neionizat, în timp ce hidroxidul de sodiu, fiind o bază tare, este total ionizat. De aceea soluția

are caracter bazic. Concentrația ionilor Na^+, $[Na^+]$, fiind aceeași în ambii membri ai ecuației, ionii respectivi pot fi omiși, iar ecuația de mai sus devine :



$$CH_3-COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COOH + HO^-$$

Prin generalizare se poate scrie :



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + HO^- \tag{306}$$

Constanta de echilibru a acestei reacții se numește *constantă de hidroliză*, K_h :

$$K_h = \frac{[HA]\,[HO^-]}{[A^-]}. \tag{307}$$

Constanta de hidroliză este egală cu raportul dintre produsul ionic al apei, $K_w = [H_3O^+][HO^-]$, și constanta de aciditate, $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}} = [H_3O^+][HO^-]\frac{[HA]}{[H_3O^+][A^-]} = \frac{[HA][HO^-]}{[A^-]}. \tag{308}$$

Prin urmare, constanta de hidroliză fiind invers proporțională cu constanta de aciditate, hidroliza este cu atît mai intensă, cu cît acidul respectiv este mai slab.

Prin grad de hidroliză, α_h, se înțelege raportul dintre cantitatea de sare hidrolizată și cantitatea de sare dizolvată :

Constanta de hidroliză, gradul de hidroliză și concentrația inițială c a sării există o relație analoagă legii diluției :

$$K_h = \frac{\alpha_h^2 c}{1 - \alpha_h}, \tag{309}$$

în care $1 - \alpha_h$ reprezintă cantitatea de sare nehidrolizată. Cînd α_h are o valoare foarte mică, neglijabilă, se poate scrie :

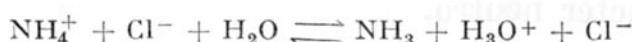
$$K_h = \alpha_h^2 c, \tag{310}$$

de unde

$$\alpha_h = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \tag{311}$$

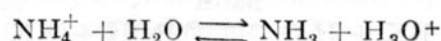
11.8.2. HIDROLIZA SĂRII UNUI ACID TARE CU O BAZĂ SLABĂ

La dizolvarea clorurii de amoniu NH_4Cl în apă are loc reacția :



$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ + Cl^-$$

caracterul acid al soluției datorîndu-se excesului de ioni H_3O^+. Concentrația ionilor Cl^- fiind aceeași în ambii membri ai ecuației, ionii Cl^- pot fi omiși, iar ecuația de mai sus devine :



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

constanta hidrolitică fiind :

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}.$$

Dacă se notează ionul pozitiv al bazei B cu BH^+, se poate scrie ecuația chimică :



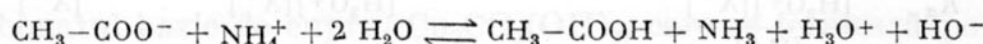
$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+ \qquad (312)$$

constanta hidrolitică fiind :

$$K_h = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}. \qquad (313)$$

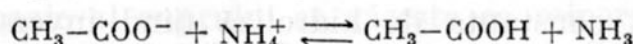
11.8.3. HIDROLIZA SĂRII UNUI ACID SLAB CU O BAZĂ SLABĂ

Dacă se dizolvă în apă acetat de amoniu, $CH_3-COONH_4$, are loc reacția :



$$CH_3-COO^- + NH_4^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons CH_3-COOH + NH_3 + H_3O^+ + HO^-$$

Concentrația apei fiind aceeași în ambii membri, se poate scrie :



$$CH_3-COO^- + NH_4^+ \rightleftharpoons CH_3-COOH + NH_3$$

constanta hidrolitică fiind :

$$K_h = \frac{[CH_3-COOH][NH_3]}{[CH_3-COO^-][NH_4^+]}.$$

Notîndu-se ionul pozitiv al bazei B cu BH^+ se poate scrie ecuația chimică :



$$A^- + BH^+ \rightleftharpoons HA + B \qquad (314)$$

și constanta hidrolitică este :

$$K_h = \frac{[HA][B]}{[A^-][BH^+]}. \qquad (315)$$

Spre deosebire de hidroliza sării unui acid slab cu o bază tare și a unui acid tare cu o bază slabă, în hidroliza sării unui acid slab cu o bază slabă gradul de hidroliză nu depinde de concentrația c a soluției, astfel încît :

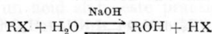
$$K_h = \alpha_h^2, \qquad (316)$$

de unde :

$$\alpha_h = \sqrt{K_h}, \qquad (317)$$

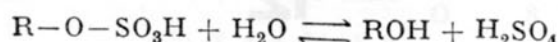
și soluția are caracter neutru.

Hidroliza are variate și multiple aplicații atît în chimie cît și în domeniul biochimiei. Din chimie menționăm ca exemple : prepararea *alcanolilor* (ROH) prin hidroliza *halogenoalcanilor* (RX) în prezența NaOH :

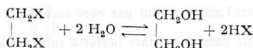


$$RX + H_2O \xrightleftharpoons{NaOH} ROH + HX$$

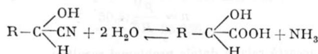
şi prin hidroliza sulfatului acid de alchil ($ROSO_3H$):



prepararea *glicolilor* (diolilor) prin hidroliza *dihalogenoalcanilor*:



şi prepararea *α-hidroxiacizilor* prin hidroliza *cianhidrinelor*:

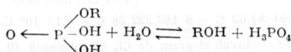


Hidroliza are aplicaţii importante şi în domeniul biochimiei, în desfăşurarea unor reacţii enzimatice şi de aceea se poate vorbi despre o hidroliză *enzimatică*. În organism există numeroase enzime, dintre care unele se numesc *hidrolaze*[1], deoarece hidrolizează în cursul metabolismului numeroase şi variate substanţe.

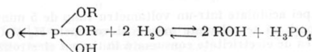
---

[1] Hidrolazele se clasifică în trei grupuri principale: *esteraze, carbohidraze* (oligozaharidaze şi polizaharidaze) şi *proteaze* (enzime proteolitice).

Esterazele hidrolizează esterii acizilor carboxilici şi ai acizilor minerali. După felul substratului asupra căruia acţionează: *lipide, lecitine, esteri ai colesterolului, mono-* şi *diesteri ai acidului fosforic, acizi nucleici* etc., esterazele se numesc *lipaze, lecitinaze, colesterolesteraze, fosfomonoesteraze* şi respectiv *fosfodiesteraze*. De exemplu, fosfomonoesterazele hidrolizează un *monoester fosforic*:



ar fosfodiesterazele hidrolizează un *diester fosforic*:



În grupul esterazelor intră, de asemenea, *nucleazele* care hidrolizează acizii nucleici în polinucleotide etc.

Dintre carbohidraze oligozaharidazele acţionează asupra oligozaharidelor şi polizaharidazele asupra polizaharidelor. Oligozaharidazele, la rîndul lor, sînt *α-glicozidaze* (maltaza din malţ şi cea intenstinală) cînd scindează legătura α-glicozidică, iar cînd este scindată legătura β-glicozidică oligozaharidazele respective se numesc *β-glicozidaze*. În grupul polizaharidazelor intră: *amilazele, celulazele* şi *mucopolizaharidazele*.

Proteazele scindează legăturile peptidice ($-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$). Proteazele care scindează legături peptidice din interiorul lanţurilor peptidice se numesc *endopeptidaze*, iar cele care scindează aminoacizii terminali *exopeptidaze*: *carboxipeptidaza* scindează aminoacidul C-terminal şi *aminopeptidaza* pe cel N-terminal. *Dipeptidazele* scindează numai *dipeptide*. *Ureaza* scindează *ureea* în CO_2 şi NH_3, *asparaginaza* dezaminează *asparagina* la *acid aspartic* şi *glutaminaza* dezaminează *glutamina* la *acid glutamic*.

12
PROBLEME RECAPITULATIVE

1. Să se calculeze numărul molilor unui gaz care se află într-un recipient de 100 l la 16° și 1 atm.

Rezolvare. Se scrie ecuația gazelor în stare perfectă sub forma:

$$pV = nRT,$$

de unde

$$n = \frac{pV}{RT}.$$

Înlocuindu-se în această relație datele problemei rezultă:

$$n = \frac{1 \cdot 100}{0{,}082 \cdot 289{,}16} = 4{,}21 \text{ moli.}$$

2. Să se calculeze sarcina unui mol de electroni, știindu-se că numărul lui A v o g a d r o, N, este $6{,}022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1} și sarcina electronului, e, este $1{,}601 \cdot 10^{-19}$ C (coulombi).

Rezolvare. Într-un mol de electroni se află Ne electroni, adică:
$Ne = 6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}601 \cdot 10^{-19}\ C = 9{,}646025 \cdot 10^4 C = 96\,461\ C \approx 96\,494\ C = 1\ F.$

3. La electroliza unei soluții de NaCl se degajă 3 000 g Cl_2. Să se calculeze cantitatea de electricitate necesară și masa de NaOH obținută.

Rezolvare. Un echivalent-gram de Cl_2 fiind egal cu 35,45 g Cl_2, cantitatea de 3 000 g Cl_2 reprezintă: $\frac{3\,000}{35{,}45}$ echivalenți-gram de Cl_2 = 84,62 echivalenți-gram de Cl_2.

Pentru obținerea unui echivalent-gram de substanță prin electroliză este necesară cantitatea de electricitate de 96 494 C, astfel încît pentru a se obține 84,62 echivalenți-gram de Cl_2 sînt necesari:

$$96\,494 \cdot 84{,}62\ C = 8\,167\,322{,}28\ C = 8{,}17 \cdot 10^6\ C.$$

Deoarece pentru fiecare echivalent-gram de Cl_2 se formează 40 g NaOH, pentru 84,62 echivalenți-gram de Cl_2 rezultă:

$$40 \cdot 84{,}62 \text{ g NaOH} = 3\,384{,}80 \text{ g NaOH} = 3{,}4 \text{ kg NaOH.}$$

4. La electroliza apei acidulate într-un voltametru timp de 5 minute intensitatea curentului fiind de 1 500 amperi, să se calculeze masele și volumele H_2 și O_2 obținute la electrozi.

Rezolvare. Cantitatea de electricitate consumată în timpul electrolizei se exprimă de obicei în C (coulombi) sau în Ah (amperi-oră). Înlocuindu-se în relația:

$$Q = it,$$

datele problemei ($i = 1\,500$ A și $t = 5$ min), rezultă:

$$Q = 1\,500 \cdot 5 \cdot 60 = 450\,000\ C,$$

sau

$$Q = 1\,500\ \frac{5}{60} = 125 \text{ Ah.}$$

Pentru formarea unui echivalent-gram de H_2 (1 g H_2) sînt necesari 96 494 C sau 96 494/3 600 Ah = 26,8 Ah.

$$\begin{aligned} &26{,}8 \text{ Ah} \ldots\ldots\ldots 1 \text{ g } H_2 \\ &125 \text{ Ah} \ldots\ldots\ldots x\ H_2 \end{aligned}$$

$$x = \frac{125}{26{,}8} = 4{,}51 \text{ g } H_2.$$

În cazul apei raportul de combinare în mase fiind $\frac{H_2}{O} = \frac{1}{8}$, masa O_2 este:

$$4{,}51 \cdot 8 \text{ g} = 36{,}08 \text{ g}$$

În cazul apei raportul de combinare în volume fiind $\frac{H_2}{O} = \frac{2}{1,}$ se poate scrie:

2 g H_2 . . . . 22,4 l H_2
4,51 g H_2. . . . . x l H_2

$$x = \frac{4{,}51 \cdot 22{,}4}{2} = 50{,}512 \text{ l } H_2.$$

Faţă de volumul H_2 volumul O_2 este de două ori mai mic:

$$\frac{50{,}512}{2} = 25{,}256.$$

Volumul O_2 poate fi calculat şi astfel:

32 g O_2 . . . . 22,4 l O_2
36,08 g O_2 . . . . x l O_2

$$x = \frac{36{,}08 \cdot 22{,}4}{32} = 25{,}256.$$

5. La electroliza unei soluţii obţinute prin dizolvarea a 9 g alamă (aliaj de Cu şi Zn) se consumă 9 650 coulombi. Să se calculeze conţinutul procentual al Cu şi Zn din alama folosită.

Rezolvare. $E_{Cu} = 63{,}54 : 2 = 31{,}77$ g Cu

96 494 C . . . . 31,77 g Cu
9 650 C . . . . x g Cu

$$x = \frac{9\,650 \cdot 31{,}77}{96\,494} = 3{,}17 \text{ g Cu}.$$

În 9 g alamă se află 3,17 g Cu şi 5,83 g Zn

Conţinutul procentual al cuprului este:

$$\frac{3{,}17}{9} \cdot 100 = 35{,}22\,\%$$

şi al zincului:

$$\frac{5{,}83}{9} \cdot 100 = 64{,}78\,\%.$$

6. Serul fiziologic fiind o soluţie apoasă de NaCl 0,9 % să se calculeze cantităţile de NaCl şi H_2O necesare pentru prepararea a zece kilograme de ser.

Rezolvare

100 g ser fiziologic . . . . 0,9 g NaCl
10 000 g ser fiziologic . . . . x g NaCl

$$x = \frac{10\,000 \cdot 0{,}9}{100} = 90 \text{ g NaCl}.$$

Cantitatea de apă este diferenţa $10\,000 - 90 = 9\,910$ g H_2O

7. Tinctura de iod fiind o soluţie etanolică de iod 10 %, să se calculeze cantitatea de iod şi cea de etanol exprimată în cm^3 ($\rho_{C_2H_5OH} = 0{,}8$ g/cm^3), necesare pentru prepararea a 5 kg tinctură de iod.

Rezolvare. În 100 g tinctură de iod . . . . 10 g I_2
5 000 g tinctură de iod . . . . x g I_2

$$x = \frac{5\,000 \cdot 10}{100} = 500 \text{ g } I_2.$$

Cantitatea de etanol este :

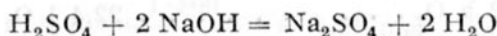
$$5\,000\text{ g} - 500\text{ g} = 4\,500\text{ g}$$

ar volumul etanolului exprimat în cm³ :

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{4\,500}{0{,}8} = 5\,625\ \text{cm}^3.$$

8. Să se calculeze cîte grame soluţie de NaOH 15 % sînt necesare pentru neutralizarea a 400 g soluţie de H_2SO_4 25 %.

$$\frac{\begin{array}{l}100\text{ g soluţie de } H_2SO_4\ 25\,\% \ldots\ldots\ldots 25\text{ g } H_2SO_4\\ 400\text{ g soluţie de } H_2SO_4\ 25\,\% \ldots\ldots\ldots x\text{ g } H_2SO_4\end{array}}{x = \dfrac{400 \cdot 25}{100} = 100\text{ g.}}$$



$$H_2SO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

$$\frac{\begin{array}{l}98\text{ g (1 mol) de } H_2SO_4 \ldots\ldots 80\text{ g (2 moli) de NaOH}\\ 100\ \text{,,}\quad\ \text{,,}\quad\ \text{,,} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x\text{ g de NaOH}\end{array}}{x = \dfrac{100 \cdot 80}{98} = 81{,}63\text{ g.}}$$

$$\frac{\begin{array}{l}15\text{ g NaOH} \ldots\ldots\ldots 100\text{ g soluţie NaOH 15 \%}\\ 81{,}63\text{ g NaOH} \ldots\ldots\ldots x\text{ g soluţie NaOH 15 \%}\end{array}}{x = \dfrac{81{,}63 \cdot 100}{15} = 544{,}2\text{ g soluţie NaOH 15 \%.}}$$

9. Să se calculeze cîţi cm³ de soluţie de NaOH 0,3 *n* sînt necesari la precipitarea sub formă de $Fe(OH)_3$ fierul conţinut într-un dm³ de soluţie 0,5 *n* $FeCl_3$.

Rezolvare. Volumele fiind invers proporţionale cu normalităţile :

$$\frac{V_{NaOH}}{V_{FeCl_3}} = \frac{\text{normalitatea } FeCl_3}{\text{normalitatea NaOH}},$$

sau

$$\frac{x}{1\,000} = \frac{0{,}5}{0{,}3},$$

de unde :

$$x = \frac{1\,000 \cdot 0{,}5}{0{,}3} = 1666{,}666\ \text{cm}^3.$$

10. Să se calculeze cîte grame de soluţie de HCl 36 % sînt necesare pentru prepararea a 9 l soluţie 3 *m*.

Rezolvare

$$\frac{\begin{array}{l}1\,000\text{ l sol 3 } m \ldots\ldots\ldots 3 \cdot 36{,}5\text{ g HCl}\\ 9\,000\text{ l sol 3 } m \ldots\ldots\ldots x\text{ g HCl}\end{array}}{x = \dfrac{9\,000 \cdot 3 \cdot 36{,}5}{1000} = 985{,}5\text{ g HCl}}$$

$$36 \text{ g HCl} \ldots\ldots\ldots\ldots 100 \text{ g sol. HCl } 36\,\%$$

$$985{,}5 \text{ g HCl} \ldots\ldots\ldots\ldots x \text{ g sol. HCl } 36\,\%$$

$$x = \frac{985{,}5 \cdot 100}{36} = 273{,}61 \text{ g sol. HCl } 36\,\%.$$

11. Să se calculeze concentraţiile ionilor Al^{3+} şi Cl^- dintr-o soluţie 0,3 *m* de $AlCl_3$, gradul de ionizare fiind 80 %.

Rezolvare

$$[Al^{3+}] = C\,\alpha = 0{,}3 \cdot 0{,}8 = 0{,}24 = 24 \cdot 10^{-2}.$$

$$[Cl^-] = 3\,C\,\alpha = 3 \cdot 24 \cdot 10^{-2} = 72 \cdot 10^{-2}.$$

12. Să se calculeze gradul de ionizare al unei soluţii de CH_3-COOH 0,02 *m*, constanta *K* de ionizare fiind egală cu $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}02}} = \sqrt{\frac{18 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-2}}} = 3 \cdot 10^{-2} = 3\,\%.$$

PARTEA A DOUA

COMPONENŢI ANORGANICI AI MATERIEI VII

13

APA ŞI IONII MINERALI

Apa, cationii şi anionii reprezintă principalii componenţi anorganici ai materiei vii.

13.1. COMPOZIŢIA ELEMENTARĂ A ORGANISMELOR VII

Dintre cele 90 de elemente chimice, existente în natură, peste 60 au fost identificate pînă în prezent şi în organismele vieţuitoarelor, fiind cunoscute din această cauză mai ales sub denumirea globală de *bioelemente* (V. I. Vernadski).

Bioelementele existente în organismele vii în procentele cele mai ridicate sînt *nemetalele* C, O, H şi N. Din compoziţia elementară a materialelor vegetale verzi, a aceloraşi materiale în stare uscată şi a corpului omenesc cele patru elemente reprezintă laolaltă 99,03%, 95% şi respectiv 96,54%.

Diferenţele dintre conţinutul mediu de C, O, H şi N din materialele vegetale verzi şi din corpul omenesc sînt menţionate în tabela 37, iar diferenţele dintre conţinutul mediu de C, O, H şi N din materia uscată a plantelor şi din corpul omenesc sînt cuprinse în tabela 38.

Tabela 37

Conţinutul mediu de C,O,H şi N din materiale vegetale verzi şi din organismul uman

Organism	C, %	O, %	H, %	N, %
Vegetal	54	38	7	0,03
Uman	21,45	62,43	9,86	3,10

Tabela 38

Conţinutul mediu de C,O,H şi N din organismul vegetal şi uman

Organism	C, %	O, %	H, %	N, %
Vegetal	45	42	6,5	1,5
Uman	52,86	18,57	7,71	7,43

Biochimistul M. Javillier a constatat că un procent foarte mare (99,74%) din compoziția elementară a corpului omenesc este reprezentat numai de următoarele 11 bioelemente : O, C, H, N, Ca, K, Na, Mg, P, S și Cl. Referitor la poziția acestora în sistemul periodic al lui D. I. Mendeleev se constată că H se află în perioada 1 ; C, O și N în perioada 2 ; Na, Mg, P și Cl în perioada 3 și K în perioada 4. *Metalele* Ca, K, Na și Mg reprezintă laolaltă 1,91% din compoziția elementară a corpului omenesc, iar *nemetalele* P, S și Cl alcătuiesc împreună 1,55% din aceeași compoziție.

Cele 11 bioelemente amintite mai sus intră în alcătuirea tuturor celulelor și, de aceea, sînt cunoscute de regulă sub denumirea globală de *bioelemente de constituție*, *bioelemente cu rol plastic*, *bioelemente majore* sau *macroelemente*.

În compoziția elementară a materiei vii există pe lîngă macroelemente și aproximativ 50 de *bioelemente cu rol catalitic*, numite *oligoelemente*, *infiniți mici chimici*, *biocatalizatori anorganici* sau *microelemente*. Principalele microelemente sînt : Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Mo, Sn, I, Cs și Pb.

Avîndu-se în vedere faptul că pe Pămînt materia vie a apărut într-un mediu anorganic, ne putem explica interacțiunile necontenite ale macromoleculelor organice cu ionii existenți atît în organismele vii cît și în mediul lor de viață. Ionii, introduși în organism odată cu alimentele, îndeplinesc un rol important în reglarea metabolismului. Cele mai multe dintre speciile animale manifestă o anumită *homeostazie ionică*, adică au dobîndit de-a lungul evoluției lor filogenetice capacitatea de a-și menține constantă concentrația ionilor din mediul lor intern.

Apa este fără îndoială cea mai însemnată combinație chimică anorganică din organismele vii, reprezentînd un mare procent din masa acestora. De exemplu, proporția apei este de 71—73% în corpul omenesc, pînă la 90% în unele animale marine și pînă la 98% în unele alge.

Este demn de subliniat faptul că proporția apei în organismele vii variază nu numai de la o specie la alta, ci este condiționată în mare măsură atît de *stadiul* lor *de dezvoltare* cît și de diferiți factori ca, de exemplu, *factorii pedo-climatici*, unele *stări patologice* etc. Astfel, proporția apei la om este mai mare în corpul unui foetus în primele 3—4 luni (93%) decît în corpul unui nou născut (80%) și decît în corpul unui adult (72%), iar la plante, în cadrul aceleiași specii, proporția apei este mai mică în regiunile secetoase. Pe de altă parte s-a constatat că în cadrul aceluiași organism proporția apei din țesuturi și organe este cu atît mai mare, cu cît metabolismul acestora este mai activ. Astfel, în corpul omenesc țesuturile și organele cele mai bogate în apă sînt : serul sanguin (92%), creierul (90%), intestinul (85%), rinichii și pancreasul (80%), mușchii și ficatul (79%), plămînii (78%), inima (77%) și eritrocitele (65%).

Apa este un solvent polar, în care se dizolvă un mare număr de substanțe anorganice și substanțe organice hidrofile ca, de exemplu, alcoolii, fenolii, acizii carboxilici, aminoacizii, acizii nucleici și glucidele. Solubilitatea în apă a substanțelor hidrofile se datorește atît grupărilor lor hidrofile cît și formării unor legături de hidrogen între moleculele acestora și moleculele apei.

Avînd un pH în jur de 7, apa asigură astfel prin prezența sa în celule și în afara acestora un mediu neutru optim pentru desfășurarea reacțiilor biochimice.

Apa are o *căldură specifică* mare ($1\,cal.g^{-1}$), o căldură *latentă de vaporizare* foarte ridicată ($540\,cal.g^{-1}$) și o *termoconductibilitate*, de asemenea, mare (aproape 1/100 din cea a metalelor), îndeplinind un rol foarte

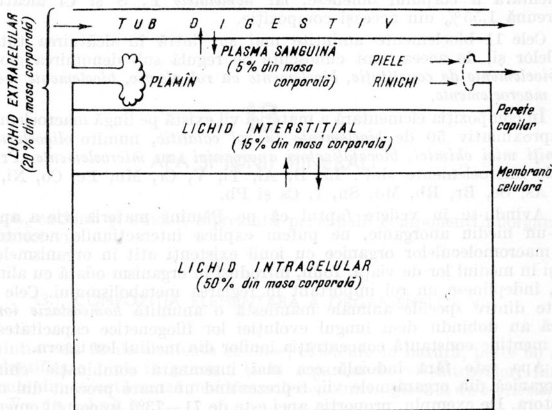


Fig. 137. Reprezentarea schematică a repartizării apei în corpul omenesc.

important în *termoreglarea* organismelor, dat fiindcă se comportă ca un adevărat *tampon termic* care le asigură acestora o temperatură constantă.

Întreaga cantitate de apă din corpul unui om adult (peste 50 l) reprezintă aproape 72% din masa acestuia și, în funcție de locul pe care îl ocupă în organism, în interiorul celulelor și în afara lor, poartă denumirea de *lichid intracelular* și respectiv *extracelular*.

Cantitatea de lichid extracelular se determină direct cu ajutorul unor reactivi[1], în timp ce cantitatea lichidului intracelular este egală cu diferența dintre întreaga cantitate de apă din corpul omenesc și cantitatea de lichid extracelular. Figura 137 reprezintă repartizarea apei în corpul omenesc.

Lichidul extracelular (20% din masa corporală) cuprinde *plasma sanguină* (5% din masa corporală) și *lichidul interstițial* (15% din masa corporală).

[1] Se introduce pe cale parenterală 10 cm^3 dintr-o soluție 10% tiocianat (rodanură, sulfocianură) de sodiu, $NaSCN$, dozîndu-se după o oră de la injectarea persoanei respective. Dozarea se face în sînge cu ajutorul $FeCl_3$ pe cale colorimetrică.

Plasma sanguină are un conţinut ionic total de 310 mEq/l care însumează, de fapt, un conţinut cationic de 155 mEq/l şi un conţinut anionic egal. În primul conţinut intră cationii Na^+, K^+, Ca^{2+} şi Mg^{2+}, iar în ultimul sînt incluşi anionii Cl^-, HCO_3^-, HPO_4^{2-} şi SO_4^{2-}, precum şi anumiţi acizi carboxilici şi proteine (tab. 39).

Lichidul interstiţial se află în *spaţiul limfatic* şi în *sistemul lacunar*, ocupînd *interstiţiile*, adică golurile existente între celule.

Tabela 39

Conţinutul ionic al plasmei sanguine

Cationi	*m Eq/l*	Anioni	*mEq/l*
Na^+	142	Cl^-	103
K^+	5	HCO_3^-	27
Ca^{2+}	5	HPO_4^{2-}	2
Mg^{2+}	3	SO_4^{2-}	1
		Acizi carboxilici	6
		Proteine	16
Total 155		Total 155	

Lichidul extracelular este constituit din apă liberă şi, de aceea, se află în mişcare continuă, asigurîndu-se astfel schimbul de ioni cu spaţiul intracelular prin intermediul membranelor celulare care sînt semipermeabile. Acest lichid are un conţinut relativ mare în ioni Na^+, Cl^- şi HCO_3^-, dintre care predomină ionii Na^+.

Lichidul intracelular reprezintă 50% din masa corporală, fiind constituit din apă legată, îmbibată în compuşii macromoleculari din interiorul celulelor. Compoziţia acestui lichid prezintă variaţii foarte mari în funcţie de organul sau ţesutul din care provine. După H a m b u r g e r, conţinutul mediu al lichidului intracelular ar fi de 392 m Eq/l din care K^+ (154 m Eq/l), Na^+ (14 mEq/l), Mg^{2+} (25 mEq/l), HPO_4^{2-} (110 mEq/l, HCO_3^- (13 mEq/l), SO_4^{2-} (1 mEq/l) şi unele proteine (75 mEq/l).

Prin urmare, în lichidul intracelular predomină ionii K^+.

În ultima vreme s-a demonstrat existenţa unor lichide asemănătoare celui intracelular şi în nucleul celular (lichid nuclear), în mitocondrii (lichid mitocondrial), precum şi în alte formaţii intracelulare.

13.1.1. ROLUL HALOGENILOR ÎN ORGANISM

Ionii F^-, Cl^-, Br^- şi I^- îndeplinesc un rol foarte important în unele plante şi animale. Astfel, ionii F^- se află în unele plante ca, de exemplu, lintea, ceapa şi arborele de ceai, unde îndeplinesc rolul de microelement. Aceşti ioni se află şi în organismul animal, mai ales în dinţi şi oase (10–30 mg/100 g), în sînge (0,3–0,5 mg/100 cm³), în vasele sanguine, păr, unghii şi copite. Ionii F^- se fixează mai ales în dinţi şi oase, deoarece pot substitui ionii hidroxil din reţeaua cristalină a *hidroxilapatitei* $Ca_5[(PO_4)_3OH]$, care trece astfel în *fluorapatită* $Ca_5[(PO_4)_3F]$.

Ionii F^- manifestă un caracter anticoagulant în procesul coagulării sîngelui şi inhibă acţiunea unor enzime care iau parte la metabolismul glucidelor. Animalele preiau ionii F^- din apă şi din plante sub formă de fluoruri care sînt absorbite prin peretele intestinal. Ulterior ionii F^-

sînt eliminaţi din organism pe cale rectală, renală şi sudoripară. Cînd concentraţia ionilor F^- din apa potabilă este mai mare decît 1 g/t, la persoanele care beau astfel de apă se constată apariţia *fluorozei* care se manifestă prin pătarea progresivă a smalţului dentar. Cînd concentraţia ionilor F^- din apa potabilă este de 1 g/t, rezistenţa smalţului dentar faţă de acţiunea vătămătoare a acizilor din alimente se măreşte. Dacă însă concentraţia apei potabile în ioni F^- este sub 1 g/t persoanele care beau din apa respectivă se îmbolnăvesc de *carie dentară*.

În cazul cînd apa îndeplineşte toate condiţiile potabilităţii, exceptîndu-se conţinutul natural în fluoruri, trebuie neapărat fluorizată. În acest scop se adaugă un gram NaF la fiecare tonă de apă. Acţiunea profilactică a ionilor F^- se datoreşte faptului că inhibă desfăşurarea unor reacţii enzimatice la suprafaţa dinţilor şi reduce solubilitatea unor substanţe din smalţul dentar.

Ionii Cl^- sînt prezenţi în celulele tuturor plantelor. La unele plante aceşti ioni sînt eliminaţi odată cu ionii Na^+, în timp ce ionii amintiţi mai înainte sînt reţinuţi de unele plante din solurile sărăturate. Odată cu aceşti ioni, puternic hidrataţi ($Cl^- \cdot 4\,H_2O$, $Na^+ \cdot 8\,H_2O$), plantele respective reţin în acelaşi timp şi o cantitate apreciabilă de apă, necesară metabolismului hidromineral.

Ionii Cl^- există şi în organismul animal în proporţia cea mai mare la animalele marine inferioare şi în proporţia cea mai mică la animalele din apele curgătoare. Aceşti ioni sînt cei mai răspîndiţi (103 mEq/l) dintre anionii plasmei sanguine, deci şi din lichidul intracelular, şi au o origine *exogenă*, adică pătrund din afară în tubul digestiv odată cu alimentele mai ales sub formă de NaCl.

Din organism ionii Cl^- sînt eliminaţi pe cale *renală* (95%), *sudoripară* (4%) şi *rectală* (1%). În *insuficienţa corticosuprarenală* (boala Addison)[1] cantităţi mari de ioni Cl^- sînt eliminate din organism, producîndu-se o *hipocloremie*, adică o micşorare a concentraţiei ionilor Cl^- din sînge (cloremie), urmată de nevoia imperioasă a bolnavilor de a consuma cantităţi apreciabile de NaCl („foame de sare"). Simptomul cel mai caracteristic al acestei boli este însă hiperpigmentarea. Cei care suferă de boala Addison (addisonieni), fără un tratament medical competent, slăbesc mult şi mor.

Hipocloremia se manifestă nu numai în boala Addison. Ea se datoreşte şi altor cauze ca, de exemplu, sudaţiilor prelungite, vărsăturilor şi diareei care produc deshidratări accentuate ale organismului.

Ionii Cl^- şi Na^+ reglează atît echilibrul acido-bazic din organism, menţinînd *p*H-ul sanguin în limitele lui normale (7—7,9), cît şi presiunea osmotică a sîngelui pe care o menţin, de asemenea, în limitele ei normale (7,5—8,1 atm). Trebuie subliniat faptul că menţinerea constantă a echilibrului acido-bazic al organismului se datoreşte conclucrării factorilor

---

[1] Boală gravă, descrisă de Thomas Addison, care se manifestă prin hiperpigmentarea (bronzarea) tegumentelor, hipotensiune arterială, astenie, diaree şi tulburări însemnate ale echilibrului electrolitic. Această boală se datoreşte insuficienţei *hormonilor corticosuprarenali* în urma unor leziuni ale glandelor suprarenale. Există şi o formă „albă" a bolii Addison fără hiperpigmentare care se datoreşte unor leziuni *hipofizare* cu insuficienţă corticosuprarenală secundară.

fizico-chimici (sisteme tampon) cu cei *fiziologici*, dintre care ionii Cl^- și HCO_3^- sînt cei mai importanți.

Clorul participă la procesele biochimice și sub formă de HCl. Acest hidracid, în concentrație procentuală de 0,3 –0,4 %, intră în compoziția sucului gastric din stomacul omului și al carnivorelor, asigurîndu-se astfel un *p*H optim (1,5–2), la care este activată *pepsina* (pepsinaza)[1]. Această enzimă hidrolizează legăturile peptidice din macromoleculele proteice, fiind, de fapt, o *peptidază*.

Hipoclorhidria (hipoaciditatea), caracteristică în *gastrita hipoacidă*, se manifestă cînd concentrația HCl din sucul gastric este sub 0,3 %, iar *hiperclorhidria* (hiperaciditatea) se produce în *ulcerul gastric* și în cel *duodenal*, cînd concentrația respectivă depășește 0,4 %. În unele forme cronice de ulcer gastric se manifestă *anaclorhidrie* (achilie), în care HCl este aproape în întregime absent din sucul gastric.

În sîngele omului sănătos concentrația ionilor Cl^- este de 96 –105 mEq/l (340–370 mg %). La addisonieni, în cazuri de diaree accentuată, comă și mai ales în urma vărsăturilor prelungite concentrația ionilor Cl^- este de 95–70 m Eq/l. Hipocloremia este însoțită de *hiponatremie* (concentrație scăzută a ionilor Na^+ în sînge).

Bromul se află în unele animale și plante marine aproape în aceeași proporție ca și clorul. Astfel, în algele marine, în anelide, corali și spongieri există *dibromtirozină*, iar în moluștele *Murex brandaris* și *Murex purpureus* se află *dibromindigoul*, utilizat încă din antichitate, drept colorant, sub numele de *purpură*.

Absorbția, repartizarea și eliminarea din organism a ionilor Br^- au loc în același mod ca la ionii Cl^-.

Unele bromuri se utilizează în medicină ca sedative ale sistemului nervos. Cînd bolnavii de nervi își administrează bromuri în cantități mai mari decît cele prescrise în rețetele medicilor de specialitate, se manifestă intoxicația numită *bromism* care are urmări grave asupra organismului.

Iodul este un microelement al plantelor și animalelor. Proporția acestui halogen este mai mare în plantele marine decît în cele de uscat. Dintre algele marine care conțin iod cele mai cunoscute sînt: *Laminaria hyperborea*, *Fucus*, *Varech*, *Laminaria stenophylla* și *Laminaria digitata*, iar dintre animalele marine coralii și spongierii sintetizează aminoacidul numit 3,5–*diiodtirozina*.

Iodul există și în aer sub formă de ioni I^-. Acești ioni pătrund în organismul animal odată cu aerul inspirat, prin intermediul căilor respiratorii și al pielei, precum și odată cu alimentele prin tubul digestiv.

Cantitatea de I_2 necesară zilnic în organismul unui om adult sănătos este de 100–200 μg (γ)[2]. Cînd I_2 din organism este sub sau peste această limită, se produc tulburări ale glandei tiroide. Cantitatea totală de I_2 din organismul unui om sănătos este de 20–30 mg, aparținînd aproape integral glandei tiroide.

---

[1] Pepsina (gr. *pepsis*, digestie), numită uneori și *pepsinază*, este o enzimă secretată de mucoasa gastrică sub formă de *pepsinogen* care este un precursor al pepsinei.

[2] Unitatea μg (microgram sau gamma) este a milioana parte dintr-un gram ($1\ \mu g = 10^{-6}$ g) sau a mia parte dintr-un miligram ($1\ \mu g = 10^{-3}$ mg).

Hormonii tiroidieni au un rol important în apărarea organismului împotriva anumitor boli, în adaptarea şi rezistenţa organismului la variaţiile termice, accelerînd oxidările din organism.

Cantitatea de I_2 introdusă în organism, capacitatea tiroidei de a-l reţine, consumarea hormonului tiroidian şi eliminarea iodului din organism sînt corelate între ele printr-un mecanism de autoreglare. La desfăşurarea acestui mecanism iau parte tiroida şi hormonii secretaţi de ea, lobul anterior al hipofizei şi hormonul tireotrop pe care îl secretă. Activitatea tiroidiană poate fi urmărită prin *radioiodocaptare*, adică introducîndu-se în organism izotopul radioactiv ^{131}I. Cu cît cantitatea acestui izotop, eliminată pe cale renală, este mai mare, cu atît activitatea tiroidiană este mai slabă şi viceversa. În acest caz se foloseşte un contor Geiger-Müller.

Activitatea tiroidiană poate fi cercetată şi pe cale scintigrafică, înregistrîndu-se automat pe scintigramă scînteierile produse de razele α, pe care le emite izotopul radioactiv ^{131}I injectat în prealabil, bolnavul fiind aşezat pe scintigraf cu regiunea sa cervicală anterioară în faţa unui *spintariscop*.

I_2 se află în plasma sanguină sub formă de compuşi organici (iod plasmatic organic). Concentraţia normală a iodului plasmatic organic este de 4—10 mg/cm³. Cînd concentraţia iodului plasmatic organic este sub această limită, organismul suferă de *hipotiroidism*, iar cînd concentraţia respectivă depăşeşte limita amintită, organismul suferă de *hipertiroidism*.

Hipotiroidismul se caracterizează prin metabolism bazal scăzut, încetineală în mişcări, somnolenţă, memorie deficitară, tendinţă spre obezitate, hipotermie şi hipotensiune arterială.

Hipertiroidismul se manifestă prin metabolism bazal crescut, stări de agitaţie, insomnii, tendinţă spre slăbire, hipertermie şi hipertensiune arterială. O formă gravă a hipertiroidismului este boala Basedow. Basedowienii au guşă şi *exoftalmie*, adică unul sau ambii ochi manifestă tendinţa de a ieşi din orbite.

Unii dintre locuitorii regiunilor deluroase şi premontane, mult distanţate de litoral, suferă de *guşă endemică*, în care glanda tiroidă deşi este *hiperplazică* (crescută anormal), manifestă *hipofuncţionalitate*. Denumirea exactă a guşii endemice este *distrofia endemică tireopată* (D E T), fiind o boală a întregului organism. În *regiunile guşogene*, adică generatoare de D E T, apa conţine prea puţin I_2, iar cînd acesta este suficient, sărurile de Ca şi Mg existente în apa dură inhibă absorbţia ionilor I^- în organism.

D E T se datoreşte unor cauze exogene (lipsa iodului din apa de băut şi alimentaţie), unor cauze endogene (inhibarea absorbţiei ionilor I^- în intestin şi difuziunea lor în tiroidă), precum şi unor *factori guşogeni*, existenţi în unele plante (varză, napi, rapiţă etc.) care inhibă participarea iodului la biosinteza hormonilor tiroidieni. Răspîndirea acestei boli se datoreşte, de asemenea, eforturilor fizice îndelungate, unei alimentaţii sărace în protide, lipsei de igienă etc.

Etapa finală a bolii se caracterizează prin tulburări ale sistemului nervos central (bîlbîială, surdomutism, cretinism etc.). Boala poate fi prevenită cu *sare iodată* (20 mg KI la 1 kg NaCl). Ameliorarea şi

vindecarea bolii se obțin atît prin administrare *per os* (pe cale bucală) a *soluției* L u g o l[1] cît și pe cale chirurgicală.

Iodul se află în organism sub formă de ioduri (în cantitatea cea mai mare) sub formă de aminoacizi cu iod și sub formă elementară I_2 (în cantitatea cea mai mică). Aminoacizii cu iod din organism sînt : 3-*iodtirozina*, 3,5-*diiodtirozina*, 3,5,3′-*triiodtironina* și 3, 5, 3′, 5′-*tetraiodtironina* (tiroxina). Tironinele se află în tiroidă atît în stare liberă cît și sub forma hormonului numit *tireoglobulină*.

Tiroida acumulează iodul captat din sînge. De aceea această glandă se mai numește „pompa de iod'' a organismului. Figura 138 reprezintă schematic circuitul iodului în organism.

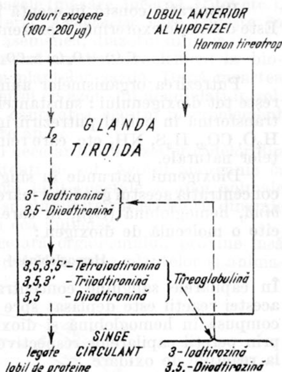
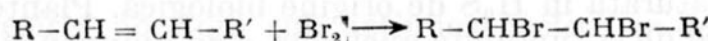


Fig. 138. Reprezentarea schematică a circuitului iodului în organism.

Toți halogenii în afară de At participă la metabolism, însă Cl și I au un rol precumpănitor și de aceea s-a insistat mai mult asupra acestora. Trebuie însă subliniată și acțiunea halogenilor ca atare asupra organismului. Astfel, chiar în concentrație mică halogenii în stare gazoasă (F_2 și Cl_2) cît și în stare de vapori (Br_2 și I_2) atacă ochii și căile respiratorii. În concentrații mai mari F_2 și mai ales Cl_2 au o acțiune toxică sufocantă. Diclorul, de exemplu, ajuns în plămîni mărește permeabilitatea membranei pulmonare pentru apa din plasma sanguină. Apa respectivă, invadînd alveolele pulmonare, produce *edem pulmonar*. Datorită acestui fapt capacitatea respiratorie scade treptat și persoana gazată cu diclor moare sufocată. Pentru a împiedica apariția sau extinderea edemului pulmonar persoana în cauză trebuie menținută în repaus absolut, făcîndu-i-se inhalații cu vapori de anilină sau de etanol și eter dietilic și *oxigenoterapie*. La persoanele gazate cu diclor se produce în timp inflamarea căilor respiratorii (traheită, bronșită etc.).

Dibromul în stare de vapori atacă ochii și căile respiratorii, iar în stare lichidă vatămă cu precădere pielea. În locul de pe piele care a fost atins cu dibrom, se tamponează imediat cu o bucată de tifon îmbibată în petrol lampant. Astfel, efectele nocive ale dibromului asupra pielii sînt anihilate, deoarece acest halogen este adiționat la legăturile duble ale hidrocarburilor nesaturate din petrol, formîndu-se dibromderivați inofensivi :



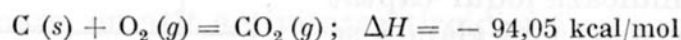
$$R-CH=CH-R' + Br_2 \longrightarrow R-CHBr-CHBr-R'$$

[1] *Soluția* L u g o l (J e a n L u g o l) sau *soluția iod-iodurată* conține 1 g I_2 și 2 g KI în 300 cm^3 apă distilată și se utilizează atît ca mordant în colorația G r a m cît și ca medicament ionic în tratamentul hipertiroidismului și al distrofiei endemice tireopate.

13.1.2.1. Rolul oxigenului

Dioxigenul, O_2, este deosebit de important pentru organism, deoarece respiraţia organismelor aerobe, de exemplu, are loc numai cu ajutorul acestui gaz, asigurîndu-li-se astfel energia necesară vieţii.

Respiraţia constă în esenţă în combinarea carbonului cu dioxigenul. Este o reacţie exotermă, reprezentată prin ecuaţia :



$$C\,(s) + O_2\,(g) = CO_2\,(g)\,; \quad \Delta H = -\,94{,}05 \text{ kcal/mol}$$

Putrezirea organismelor animale şi vegetale, după moarte, se datoreşte tot dioxigenului : substanţele organice care intră în alcătuirea lor se transformă în cursul putrezirii în substanţe mai simple ca, de exemplu, H_2O, CO_2, H_2S, NH_3 etc. care reintră astfel în circuitul general al substanţelor naturale.

Dioxigenul pătrunde în sînge la nivelul alveolelor pulmonare, unde concentraţia acestui gaz fiind mare, hemoglobina este oxidată la *oxihemoglobină*, hemoglobină $(O_2)_4$, în care pentru fiecare moleculă de *hem* există cîte o moleculă de dioxigen :



$$\text{Hemoglobină} + 4O_2 \rightleftharpoons \text{Oxihemoglobină}$$

În capilarele sanguine concentraţia dioxigenului fiind mică, echilibrul acestei reacţii este deplasat spre stînga (←) şi oxihemoglobina este descompusă în hemoglobină şi dioxigen. Acest gaz degajîndu-se, difuzează prin pereţii capilarelor respective, pătrunzînd în ţesuturi, unde ia parte la reacţiile de oxidare.

Dioxidul de carbon, rezultat prin oxidarea substanţelor, este preluat de sînge şi transportat prin intermediul venelor la plămîni, de unde este expirat.

13.1.2.2. Rolul sulfului

Sulful intră în compoziţia tuturor proteinelor cu excepţia *protaminelor*. În categoria *scleroproteinelor*, cu un conţinut mare în sulf, sînt incluse *keratinele* care se află în epidermă, păr, pene, unghii şi copite, iar dintre principalii compuşi organici cu sulf menţionăm : *tiamina* (aneurina), *cisteina*, *cistina*, *metionina*, *glutationul* etc.

Hidrogenul sulfurat (monosulfanul) este oxidat la sulf de alga *Beggiatoa* şi bacteria *Thiospirillum* şi acumulat în organismul acestora pînă la circa un sfert din masa lor corporală. Oxidarea H_2S fiind exotermă, vieţuitoarele amintite îşi procură astfel energia necesară vieţii. Alte microorganisme îşi procură această energie din reducerea sulfaţilor la H_2S. Fermentaţii sulfuroase analoage au loc în straturile inferioare ale Mării Negre, unde apa este saturată în H_2S de origine biologică. Plantele microscopice din *fitoplanctonul* de la suprafaţa apei mor, cînd ajung în stratele inferioare saturate cu H_2S. Corpul acestor plante nu putrezeşte, deoarece aici dioxigenul este inexistent şi, de-a lungul vremii, sub acţiunea unor bacterii anaerobe, se transformă în *bitumuri*.

13.1.3. CIRCUITUL AZOTULUI ÎN NATURĂ

Diazotul atmosferic pătrunde în sol pe două căi : prin intermediul unor *bacterii fixatoare de diazot* și prin dizolvarea unor oxizi ai diazotului în apa de ploaie cînd se formează acizii azotos și azotic.

În grupul bacteriilor fixatoare de diazot intră : alga monocelulară, albastră, numită *Nostoc* și unele bacterii din genul *Rhisobium*. Acestea din urmă trăiesc în simbioză cu leguminoasele (mazăre, lucernă, trifoi etc.), fixîndu-se pe rădăcinile acestora. Bacteria *Azotobacter* care trăiește în solurile bogate în humus, asimilează, de asemenea, diazotul din aer.

Bacteriile fixatoare de diazot, utilizează acest macroelement la biosinteza unor compuși azotați necesari și plantelor gazdă. După moartea acestor plante mor și bacteriile, iar compușii cu azot sînt acumulați în sol. Datorită bacteriilor fixatoare de diazot cantitatea acestui macroelement din sol crește cu 5 kg la hectar în fiecare an.

Plantele inferioare își procură azotul necesar biosintezei protidelor din sărurile de amoniu și din azotații existenți în sol. Azotul anorganic ia parte astfel la biosinteza proteinelor mai întîi vegetale și apoi animale și revine parțial în sol. În acest proces se stabilește un echilibru dinamic între lumea minerală, lumea vegetală și cea animală.

Cantitatea maximă a azotului, necesară organismului, provine însă din compușii organici cu azot rezultați după moartea plantelor și anima-

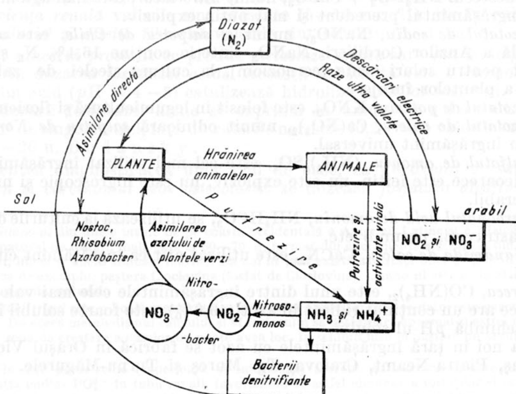


Fig. 139. Reprezentarea schematică a circuitului azotului în natură.

lelor, prin putrezirea acestora sub acțiunea *bacteriilor de dezaminare*. În procesul de dezaminare compușii organici cu azot sînt degradați pînă la NH_3. Asupra acestuia acționează bacteriile *denitrifiante* și bacteriile *nitrifiante*. Primele acționează asupra unor cantități mici de NH_3, oxidîndu-l la diazot (N_2) care se degajă în aerul atmosferic (fig. 139). Astfel, se reali-

zează *circuitul azotului în natură*. Asupra unor cantităţi mici de NH_3 acţionează bacteriile *nitrifiante*: bacteriile din genul *Nitrosomonas* oxidează NH_3 la HNO_2, care, la rîndul lui, formează azotiţi, asupra cărora acţionează bacteriile din genul *Nitrobacter*, oxidîndu-i la azotaţi.

În solurile arabile cantitatea de azot pe care o extrag anual plantele este mai mare decît cea care se reface în mod natural. De aceea, pentru a se acoperi diferenţa dintre cantitatea de azot extrasă anual de plante din solurile arabile şi cantitatea de azot care se reface, este necesară utilizarea îngrăşămintelor cu azot.

În timpul descărcărilor electrice din *troposferă* şi mai ales sub acţiunea razelor ultraviolete diazotul din aer este oxidat la oxizi de diazot care, prin dizolvare în apă, formează acizii HNO_2 şi HNO_3. Aceşti acizi, interacţionînd cu carbonaţii de la suprafaţa solului, formează sărurile respective. Azotiţii şi azotaţii se acumulează fie în sol, fie în apa lacurilor şi mărilor, de unde sînt folosiţi de plante. Astfel, solul acumulează anual pînă la 300 kg azot la hectar.

13.1.3.1. Îngrăşăminte cu azot

Azotatul de amoniu, NH_4NO_3, conţine 33,5 % N_2 şi se utilizează în toate solurile şi culturile.

Amestecul $NH_4NO_3 + CaCO_3$, numit *nitrocalcar*, este mai aglomerabil decît îngrăşămîntul precedent şi mai puţin exploziv.

Azotatul de sodiu, $NaNO_3$, numit şi *salpetru de Chile*, este avuţia naturală a Anzilor Cordilieri. $NaNO_3$ sintetic conţine 16,4% N_2 şi este utilizat pentru soluri acide (cernoziom), la cultura sfeclei de zahăr şi la cea a plantelor furajere.

Azotatul de potasiu, KNO_3, este folosit în legumicultură şi floricultură.

Azotatul de calciu, $Ca(NO_3)_2$, numit odinioară *salpetru de Norvegia*, este un îngrăşămînt universal.

Sulfatul de amoniu, $(NH_4)_2SO_4$, este cel mai utilizat îngrăşămînt cu azot, deoarece este ieftin, nu este exploziv, nu este higroscopic şi nu este aglomerabil.

Carbonatul acid de amoniu, NH_4HCO_3, se utilizează la culturile de cartofi, castraveţi, porumb etc.

Cianamida de calciu, $CaCN_2$, este utilizat atît ca îngrăşămînt cît şi ca erbicid.

Ureea, $CO(NH_4)_2$, este unul dintre îngrăşămintele cele mai valoroase, deoarece are un conţinut ridicat în azot (46,6 %), este foarte solubil în apă şi nu schimbă *p*H-ul solului.

La noi în ţară îngrăşămintele cu azot se fabrică în Oraşul Victoria, Făgăraş, Piatra-Neamţ, Craiova, Tg. Mureş şi Turnu-Măgurele.

13.1.4. ROLUL FOSFORULUI ÎN ORGANISM

În timp ce fosforul alb, P_4, hidrogenul fosforat gazos, PH_3, şi compuşii cu fosfor trivalent sînt toxici pentru organismul animal, ionii fosfat, PO_4^{3-}, şi unii esteri ai acidului fosforic H_3PO_4 există în toate celulele, fiind absolut necesari în desfăşurarea metabolismului.

Ionii PO_4^{3-} se află în partea minerală a oaselor și a dinților, alcătuită din *carbonatapatită* Ca_{10} $[(PO_4)_6\ CO_3] \cdot H_2O$, și mai ales hidroxilapatită Ca_5 $[(PO_4)_3OH]$, în excremente și în *guano*[1]. Acești ioni există, de asemenea, în sîngele vertebratelor sub forma unui sistem tampon, alcătuit din fosfat monosodic NaH_2PO_4 și fosfat disodic Na_2HPO_4, în prezența căruia o soluție își schimbă foarte puțin *p*H-ul prin adăugarea unei soluții de acid tare sau de bază tare.

Fosfații se elimină din organism pe cale renală. Cînd însă din diverse cauze urina se alcalinizează, fosfații din ea se depun. Astfel, se declanșează *fosfaturia* care generează pentru început *microlitiaza fosfatică* și apoi *litiaza fosfatică*. În acest caz calculii formați se depun în bazinet, în uretere sau în vezica urinară. Calculii respectivi conțin $Ca_3(PO_4)_2$ și $MgNH_4PO_4$ care sînt insolubili în apă și trebuie eliminați în ultimă instanță pe cale chirurgicală. Ionii PO_4^{3-} există sub formă de $Ca_3(PO_4)_2$ și în crusta crustaceilor.

Ionii PO_4^{3-} se află și în țesutul muscular al nevertebratelor ca *argininfosfat* și în cel al vertebratelor sub formă de *creatinfosfat*. Acești ioni intră și în alcătuirea unor compuși organici însemnați ca, de exemplu, *fosfolipidele*, *fosfoproteidele*, *acizii nucleici*, *tiaminpirofosfatul* (cocarboxilaza) etc.

Pentru controlul *rahitismului*[2] și diagnosticarea unor boli ale *glandelor paratiroide*[3] se recomandă dozarea fosforului. Valorile normale sînt: 3–4,5 mg la % la adulți și 4,5–6,5 mg% la copii. În *hipoparatiroidism* și în *insuficiența renală* valorile sînt crescute (5–10 mg %), iar în rahitism, *osteomalacie*[4] și *osteita fibroasă* valorile sînt scăzute (3–1 mg %).

În *cancerul prostatic* se produc *metastaze osoase* care pot fi diagnosticate prin dozarea *fosfatazei acide*. Această substanță este o enzimă care în mediu acid (*p*H = 4–5) catalizează hidroliza esterilor fosforici. Rezultatul dozării fosfatazei acide se exprimă în unități B o d a n s k y[5] la 100 cm³ de sînge. Astfel, față de valorile normale (0,2–0,8) valorile crescute sînt 2–20 u. B o d a n s k y.

Pentru diagnosticarea unor boli de oase, ca de exemplu, *sarcomul osteogen* și *carcinomul osos osteoblastic* se dozează *fosfataza alcalină* care

---

[1] *Guano-ul* din unele insule de pe coasta occidentală a Americii Latine și a Africii este un depozit natural de fosfați, înalt pînă la 60–70 m, format din excremente alterate și din cadavre de păsări, lilieci și unele animale marine. La noi în țară există cantități mici de guano în unele peșteri, ca de exemplu, peștera Cioclovina (fosfat de Cioclovina). Guano-ul este utilizat ca îngrășămînt organic natural.

[2] *Rahitismul* este o boală metabolică a întregului organism care se datorește carenței vitaminei D. De aceea metabolismul calciului și al fosforului se desfășoară anormal și astfel mineralizarea în zona de creștere a oaselor nu poate avea loc. În schimb însă ia naștere un țesut *osteoid*, anarhic.

[3] *Glandele paratiroide* (superioară și inferioară) secretă *parathormonul* care micșorează reabsorbția ionilor PO_4^{3-} în tubii renali, favorizînd-se astfel eliminarea fosfaților și activitatea *osteoclastelor* (gr. *osteo-*, os + gr. *klasis*, ruptură) (celule mari) cărora li se datorește reabsorbția osoasă și mărirea concentrației de Ca difuzibil în sînge. Parathormonul este administrat sub formă de extract în *tetania acută paratireoprivă*.

[4] *Osteomalacia* (osteo- + gr. *malakia*, înmuiere) este o boală numită și *ramolisment osos* sau *osteopatia decalcifiantă a adultului*. Se datorește tulburării metabolismului calciului și al fosforului și se manifestă prin deformări multiple ale oaselor.

[5] *Unitatea* B o d a n s k y *este cantitatea de fosfatază necesară să elibereze* 1 mg *de fosfor prin incubația timp de o oră a β-glicerofosfatului de sodiu.*

în mediu bazic ($pH = 7,6 - 9$) catalizează hidroliza esterilor fosforici sau sinteza acestora prin procese de *transfosforilare*. Exprimate tot în unități Bodansky valorile normale la 100 cm^3 de sînge sînt 1—4, iar valorile crescute sînt 2—20, frecvente mai ales în boala Paget [1], *hiperparatiroidism*, osteomalacie, metastaze osoase, rahistism și chiar în *hepatită*.

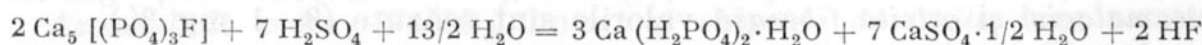
13.1.4.1. Îngrășăminte cu fosfor

Spre deosebire de diazot pe care microorganismele amintite în 13.1.3. îl asimilează de-a dreptul din aerul atmosferic, fosforul din sol se formează numai din roca-mamă pe care a luat naștere solul respectiv. Cînd în roca respectivă fosforul există sub forma unor compuși insolubili, deci neasimilabili, sau cînd acest bioelement se află în proporții insuficiente, se utilizează îngrășăminte fosfatice, în care există fosfați asimilabili.

Materiile prime pentru obținerea acestor îngrășăminte, a acidului fosforic și a altor compuși ai fosforului, sînt fosfații naturali: *apatitele* și *fosforitele*.

Principalele îngrășăminte cu fosfor sînt: *superfosfatul simplu*, *superfosfatul concentrat*, *superfosfatul amonizat* și *îngrășămintele complexe* și *mixte*: *nitrofosfații* și *fosfații de amoniu*.

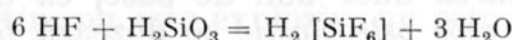
Superfosfatul simplu se obține prin acțiunea unei soluții apoase de acid sulfuric asupra fluorapatitei:



$$2\,Ca_5\,[(PO_4)_3F] + 7\,H_2SO_4 + 13/2\,H_2O = 3\,Ca\,(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7\,CaSO_4 \cdot 1/2\,H_2O + 2\,HF$$

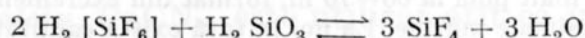
Superfosfatul simplu, avînd o aciditate liberă de 5% care vatămă plantele, se neutralizează prin amestecarea sa cu *calcar*, *dolomit* sau cu *fosforit*.

Acidul fluorhidric, produs la fabricarea superfosfatului simplu, reacționează cu acidul silicic, format prin descompunerea silicaților din fluorapatită, dînd *acid hexafluosilicic*, $H_2[SiF_6]$:



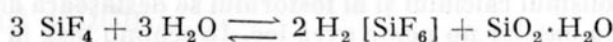
$$6\,HF + H_2SiO_3 = H_2\,[SiF_6] + 3\,H_2O$$

care, la rîndul lui, reacționează cu acidul silicic, formînd tetrafluorură de siliciu, SiF_4:



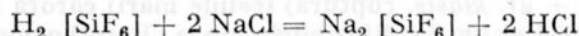
$$2\,H_2\,[SiF_6] + H_2\,SiO_3 \rightleftharpoons 3\,SiF_4 + 3\,H_2O$$

SiF_4 fiind absorbită în apă la 80°, dă prin hidroliză $H_2[SiF_6]$ și SiO_2 în stare de gel care se depune:



$$3\,SiF_4 + 3\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_2\,[SiF_6] + SiO_2 \cdot H_2O$$

Soluția de $H_2[SiF_6]$, reacționînd cu o soluție de NaCl 25%, formează hexafluosilicat de sodiu, $Na_2[SiF_6]$:



$$H_2\,[SiF_6] + 2\,NaCl = Na_2\,[SiF_6] + 2\,HCl$$

care este utilizat în industria ceramicii, porțelanului și sticlei.

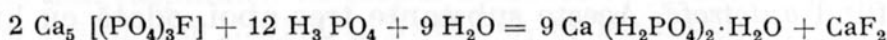
Superfosfatul simplu se fabrică în țara noastră la *Uzina de superfosfați și acid sulfuric* de la Năvodari.

---

[1] Boala Paget este o hipertrofie deformantă mai ales a craniului și a oaselor lungi.

Superfosfatul concentrat (lipsit de $CaSO_4$) se obţine în ţara noastră la *Combinatul chimic* „Petru Poni" de la Valea Călugărească şi la *Combinatul de îngrăşăminte chimice* de la Turnu Măgurele.

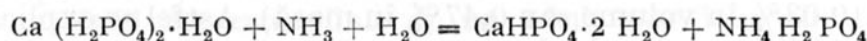
Superfosfatul concentrat cu un conţinut de 40–50% P_2O_5 rezultă prin acţiunea acidului fosforic asupra fluorapatitei :



$$2\,Ca_5\,[(PO_4)_3F] + 12\,H_3PO_4 + 9\,H_2O = 9\,Ca\,(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaF_2$$

Deoarece fluorapatita conţine impurităţi (Al_2O_3, Fe_2O_3, $CaCO_3$ etc.) cantitatea de H_3PO_4, utilizată în reacţia de mai sus, este mai mare decît cea stoechiometrică.

Pentru a neutraliza reacţia acidă a superfosfatului şi pentru a introduce în sol şi azotul necesar nutriţiei plantelor, superfosfatul este tratat cu amoniac, obţinîndu-se superfosfat amonizat :



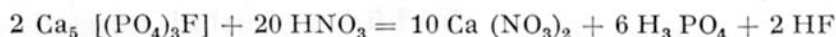
$$Ca\,(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + NH_3 + H_2O = CaHPO_4 \cdot 2\,H_2O + NH_4H_2PO_4$$

Fosfatul diacid de amoniu, $NH_4H_2PO_4$, reacţionează cu un exces de NH_3, dînd fosfat monoacid de amoniu, $(NH_4)_2HPO_4$;

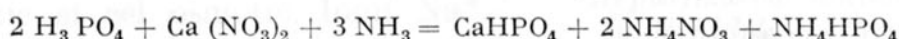


$$NH_4H_2PO_4 + NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$$

Nitrofosfaţii se obţin prin tratarea fluorapatitei cu HNO_3 şi prin amonizare cu NH_3 :

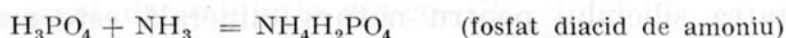


$$2\,Ca_5\,[(PO_4)_3F] + 20\,HNO_3 = 10\,Ca\,(NO_3)_2 + 6\,H_3PO_4 + 2\,HF$$

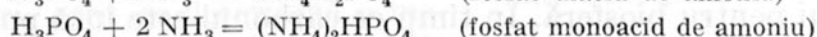


$$2\,H_3PO_4 + Ca\,(NO_3)_2 + 3\,NH_3 = CaHPO_4 + 2\,NH_4NO_3 + NH_4HPO_4$$

Prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac se obţine *amofosul* :



$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4 \quad \text{(fosfat diacid de amoniu)}$$



$$H_3PO_4 + 2\,NH_3 = (NH_4)_2HPO_4 \quad \text{(fosfat monoacid de amoniu)}$$



$$H_3PO_4 + 3\,NH_3 = (NH_4)_3PO_4 \quad \text{(fosfat neutru de amoniu)}$$

Stabilitatea fosfaţilor de amoniu de mai sus micşorîndu-se de la $NH_4H_2PO_4$ la $(NH_4)_3PO_4$, amofosul conţine, de fapt, exclusiv $NH_4H_2PO_4$ şi $(NH_4)_2HPO_4$.

13.1.5. ROLUL CARBONULUI, SILICIULUI ŞI BORULUI ÎN ORGANISM

13.1.5.1. Rolul carbonului

Plantele verzi asimilează dioxidul de carbon din aer şi elimină dioxigen. Pentru fiecare mol de CO_2 asimilat se elimină un mol de O_2. Deşi ecuaţia chimică simplificată s-ar scrie :



$$C + H_2O \longrightarrow CH_2O$$

rezultă amidon, $(C_6H_{10}O_5)_n$, şi nicidecum aldehidă formică.

Asimilaţia dioxidului de carbon din aer fiind o reacţie *endoergică* (endergonică), pentru transformarea unui mol de CO_2 în cantitatea echivalentă de glucoză se consumă aproximativ 144 kcal, care sînt preluate din energia razelor luminoase. Clorofila, fiind doar un *sensibilizator foto-*

chimic, transformă energia luminoasă absorbită în energia necesară declanșării reacției chimice. Pentru reducerea unui mol de CO_2 s-a calculat că sînt necesare doar 4 cuante de lumină.

Dioxidul de carbon din aer reprezintă rezervorul uriaș de carbon, din care plantele își sintetizează prin fotosinteză substanțele necesare, plantele fiind *autotrofe*. Aceste substanțe trec apoi, odată cu hrana vegetală, în organismele animale care sînt *heterotrofe*. Altfel spus carbonul anorganic din CO_2 trece în carbon vegetal și acesta în carbon animal. Prin putrezire și respirație materia vie din plante și animale este degradată pe cale oxidativă pînă la CO_2. Astfel, se realizează circuitul biologic al carbonului în natură (C anorganic $\rightarrow$ C vegetal $\rightarrow$ C animal $\rightarrow$ C anorganic) și, odată cu el, are loc și un circuit energetic.

În primele ere geologice conținutul în CO_2 era mult mai mare decît cel actual (0,03% în volume sau 0,47% în masă). Astfel se explică existența florei uriașe din epocile de formare a zăcămintelor de cărbuni fosili și bitumuri.

În organismul animal, în urma oxidărilor care furnizează energia vitală, se formează dioxid de carbon care este transportat cu ajutorul sîngelui venos la plămîni, de unde este expirat. Pe de altă parte dioxigenul din aerul inspirat pătrunde prin intermediul sîngelui arterial în toate țesuturile și organele.

13.1.5.2. Rolul siliciului

Însemnătatea siliciului pentru natura minerală este analoagă celei a carbonului pentru biosferă. În timp ce carbonul este însă puțin răspîndit în scoarța terestră, siliciul este cel mai răspîndit dintre elemente, după oxigen.

Pentru plante și animale siliciul are o importanță mult mai mică decît a carbonului, existînd doar în cereale, mai ales în graminee, în penele păsărilor, în scheletul diatomeelor și al infuzorilor. După moartea acestora din urmă rezultă *pămîntul de infuzori* (pămînțel tripoli sau kieselgur).

Unii muncitori din industria minieră, de la carierele de materiale silicioase, din industria sticlei, a porțelanului etc. inhalînd mai multă vreme pulbere de dioxid de siliciu, se îmbolnăvesc de *silicoză*. Această boală profesională afectează întregul organism și mai ales plămînii. Fără tratament adecvat silicoza favorizează apariția *sclerozei pulmonare* care este ireversibilă.

13.1.5.3. Rolul borului

Borul există sub formă de compuși, ca de exemplu, acidul boric, $B(OH)_3$, și boraxul, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, în plante, mai ales în sfecla de zahăr, bumbac și tutun, precum și în țesuturile animale în cantități foarte mici (urme). În lipsa acestui bioelement plantele se ofilesc, astfel încît s-a conchis că borul ar fi absolut necesar pentru creșterea acestora.

13.1.6. ROLUL SODIULUI ȘI POTASIULUI ÎN ORGANISM

13.1.6.1. Rolul sodiului

Dintre cationii lichidului extracelular din organismul omului ionii Na^+ sînt cei mai răspîndiți. În corpul omenesc 90% din acești ioni provin din NaCl și restul din $NaHCO_3$, NaH_2PO_4 și Na_2HPO_4.

Ionii Na^+ sînt exogeni, ajungînd în tubul digestiv al omului odată cu hrana sub formă de NaCl. Pentru un om adult perfect sănătos cantitatea de NaCl recomandabilă este în medie de 5 g zilnic. Această cantitate reprezintă, de fapt, de zece ori cantitatea necesară pentru menținerea unei balanțe normale în NaCl. *În cazul hipertensivilor rația alimentară trebuie să nu depășească zilnic cantitatea de 1 gram de* NaCl. Ținîndu-se seama de faptul că și în alimentele consumate există ioni Na^+ și Cl^-, cantitatea de NaCl ingerată zilnic de un adult este în realitate de 10 g (4 g ioni Na^+). Din cantitatea de ioni Na^+, evacuată zilnic din organism, aproape 95% se elimină pe cale renală, 4% pe cale sudoripară și numai 1% pe cale rectală.

Aproape o treime din cantitatea totală de ioni Na^+ din corpul omenesc există în partea minerală a scheletului, iar restul intră în alcătuirea lichidelor și țesuturilor corpului omenesc (tab. 40).

Tabela 40

Repartizarea ionilor Na^+ *în lichidele și țesuturile corpului omenesc*

Lichid sau țesut	mg/100 cm³ sau în 100 g
Sînge total	160 (79 m Eq/l)
Plasma sanguină	330 (142 m Eq/l)
Celule	85 (37 m Eq/l)
Țesut muscular	60–160
Țesut nervos	312

Ionii Na^+ și Cl^- mențin în limitele lor normale balanța hidrică, echilibrul acido-bazic și cel osmotic. Ionii Na^+, fiind hidratați cu 8 molecule de apă, măresc cantitatea de apă exogenă, deci și cantitatea apei de imbibiție din coloizii celulari, ceea ce determină o majorare sensibilă a retenției de apă în organism. De aceea, la hipertensivi, regimul alimentar trebuie să fie desodat, adică fără ioni de sodiu.

Regimul alimentar desodat, transpirațiile excesive și *poliuria* intensă determină apariția *hiponatremiei*.

Hipernatremia (creșterea concentrației ionilor Na^+ din sînge) se datorește deshidratării organismului care are loc în cursul administrării unor medicamente alcalinizante pentru combaterea acidozei etc.

Pentru eliminarea excesului ionilor Na^+ din organism se recurge la *diuretice* și *saluretice* de tipul *ufrixului*[1].

[1] Ufrixul este 6-clor-7-sulfamoil-3, 4-dihidro-3-izobutil-1, 2, 4-benzotiodiazin-1, 1-dioxid. Prin administrarea ufrixului ionii Na^+ în exces sînt eliminați, avînd loc în același timp și eliminarea moderată a ionilor K^+. Eliminarea ionilor K^+ este însă accentuată, după doze de ufrix mai mari decît cele obișnuite sau în cazul cînd acesta este asociat cu *digitală* sau cu o medicație pe bază de *cortizon*. De aceea, în aceste cazuri, regimul alimentar trebuie să fie bogat în ioni K^+ sau se administrează KCl. Ufrixul, fiind un derivat al *hidroclortiazidei*, scade tensiunea arterială și ajută acțiunea hipotensoarelor, fiind *indicat* în retențiile hidro-saline fără insuficiență renală, *contraindicat* în insuficiența renală, hipocloremie, hiponatremie, *hipokaliemie* (micșorarea concentrației ionilor K^+ din sînge) și administrat cu *prudență* bolnavilor cu tendințe la tromboze, adenom de prostată, *hiperuricemie* (creșterea concentrației acidului uric din sînge) (gută), *hiperglicemie* (creșterea concentrației glucozei din sînge) (diabet zaharat).

Pentru diagnosticarea unor boli este necesar să se determine concentrația ionilor Na^+ în serul sanguin. În acest caz valorile normale sînt: 135–145 m Eq/l. În urma traumatismelor craniene, valorile crescute: 148–155 m Eq/l indică o hipernatremie, iar în *exsicoză* (deshidratare avansată) valorile scăzute: 135–120 m Eq/l arată o hiponatremie.

13.1.6.2. Rolul potasiului

Cu toate că ionii K^+ sînt cei mai răspîndiți (154 m Eq/l) dintre toți ionii lichidului intracelular, totuși ionii respectivi se află și în lichidul extracelular, mai precis în plasma sanguină a acestuia, unde concentrația lor este de 5 m Eq/l, explicîndu-se astfel influența exercitată de acești ioni asupra țesutului muscular și mai ales asupra cordului.

Aportul alimentar normal în ioni K^+ este în jur de 4 g de ioni pe zi. Tabela 41 cuprinde repartizarea ionilor K^+ în lichidele și țesuturile corpului omenesc.

Variațiile concentrației ionilor K^+ din lichidul extracelular influențează asupra activității mușchilor striați, astfel încît se produce o paralizie a mușchilor scheletici și unele anomalii în activitatea cordului. Ionii K^+ sînt eliminați în marea lor majoritate pe cale renală.

Creșterea concentrației ionilor K^+ din sînge se numește *hiperkaliemie*. Aceasta apare la bolnavii de rinichi, cu deshidratare avansată și la cei în stare de șoc, precum și la addisonieni. Hiperkaliemia se poate anihila prin administrare de *dezoxicorticosteron* (DOCA).

Tabela 41

Repartizarea ionilor K^+ *în lichidele și țesuturile corpului omenesc*

Lichid sau țesut	mg/100 cm³ sau in 100 g
Sînge total	200 (50 m Eq/l)
Plasma sanguină	20 (5 mEq/l)
Celule	440 (112 mEq/l)
Testul muscular	250–400
Țesut nervos	530

Hiperkaliemia se manifestă prin tulburări ale ritmului cardiac și ale sistemului nervos central. Aceste simptome se datoresc creșterii concentrației ionilor K^+ plasmatici și nicidecum a celor intracelulari. Se produce *bradicardie*[1], *colaps vascular periferic*[2] și *stop cardiac*[3]. Dintre tulburările nervoase manifestate menționăm mai ales amorțirea extremităților, precedată de furnicături, jenă respiratorie, determinată de contracția redusă a mușchilor respiratori și, în sfîrșit, paralizia extremităților.

Hipokalemia se datorește tuturor stărilor post-operatorii, în care se introduc în organism prin perfuzii intravenoase soluții care conțin ser glucozat însă fără ioni K^+. Hipokaliemia este frecventă în orice boală degenerativă cronică, însoțită de subalimentație sau în alcaloza metabolică. În astfel de cazuri o parte din ionii K^+ intracelulari difuzează prin

[1] *Bradicardie* (gr. *bradis*, încet + gr. *kardia*, inimă) = frecvență redusă a contracțiilor cardiace (sub 60 bătăi/minut).

[2] *Colaps vascular periferic* = prăbușire a tensiunii arteriale periferice (insuficiență circulatorie periferică).

[3] *Stop cardiac* = oprire temporară a activității unei cavități cardiace: *stop ventricular*, *stop atrial*, *stop sinuzal*.

membrana celulară (semipermeabilă) în lichidul extracelular, de unde are loc eliminarea lor pe cale renală.

Hipokaliemia se datorește și *sindromului* Cushing, numit și *sindrom suprarenometabolic*, care se caracterizează prin intensificarea activității corticale a glandelor suprarenale. În acest sindrom hormonii corticosuprarenali, dintre care în primul rînd *aldosteronul*, măresc excreția ionilor K^+. Această excreție poate fi majorată și prin injectarea unor cantități mari de DOCA, de *cortizon* sau de *corticotropină* (ACTH). Unele diuretice ca, de exemplu, *acetazolamida* (Diamox) și *clorotiazida* (Diuril) pot mări cantitatea ionilor K^+ eliminați. Hipokaliemia prelungită duce la apariția unor boli ale rinichilor asupra cărora nu este cazul să ne oprim.

Pentru diagnosticarea hipokaliemiei în cursul perfuziilor intravenoase și al tratamentului cu steroizi și diuretice este necesar să se determine concentrația ionilor K^+ în serul sanguin. Valorile normale sînt: 3,5–5 m Eq/l. În urma perfuziei unei soluții cu un conținut mare de ioni K^+ în *insuficiența renală* sau în *criza addisoniană* valorile crescute sînt: 5–8 m Eq/l; în *coma diabetică*, după perfuzii cu NaCl și tratament cu *insulină*, precum și în alte boli valorile scăzute sînt: 3,5–2 m Eq/l.

Rația zilnică în ioni K^+ a unui om adult perfect sănătos este în jur de 4 g. Din organism acești ioni sînt eliminați, la rîndul lor, pe cale renală (85–95%), rectală (5–15%) și sudoripară (sub 2%).

Pentru pătrunderea ionilor K^+ în celule se consumă o energie pe care organismul o oferă pe seama energiei eliberate în cursul metabolismului glucidic.

Ionii K^+ iau parte la procesul creșterii și al diurezei și mențin excitabilitatea neuromusculară, fiind antagoniști față de ionii Ca^{2+}

Ionii K^+ au un rol însemnat în producerea *catecholaminelor* (adrenalină, noradrenalină și izopropiladrenalină) secretate de partea medulară a glandelor suprarenale.

Ionii K^+ sînt antagoniști și față de ionii Na^+. Altfel spus alimentația strict vegetală, bogată în ioni K^+, mărește nevoia în ioni Na^+. De aceea cînd mîncăm, de exemplu, roșii și castraveți proaspeți care conțin mulți ioni K^+, simțim nevoia de a-i săra. Pentru același motiv animalele ierbivore au nevoie de mai mulți ioni Na^+ decît cele carnivore.

Raportul K/Na este subunitar la plantele marine și supraunitar la cele de uscat. La animalele superioare raportul K/Na este supraunitar în celule și subunitar în afara lor. Astfel, acest raport este egal cu 6 în hematii, cu 2,6 în țesutul muscular, cu 2,3 în ficat, cu 0,194 în sucul gastric, cu 0,124 în sucul pancreatic, cu 0,064 în plasma sanguină ș.a.m.d. Altfel spus în timp ce ionii Na^+ predomină în organismul animal în lichidul extracelular, ionii Na^+ sînt excedentari în celule.

13.1.7. ROLUL MAGNEZIULUI ȘI CALCIULUI ÎN ORGANISM

13.1.7.1. Rolul magneziului

La plantele verzi Mg este legat de patru heterocicluri pirolice în *clorofilă*. În organismul unui om adult există în jur de 21 g de Mg, din care aproape 70% se află sub formă de ioni Mg^{2+} laolaltă cu ionii Ca^{2+} și cu ionii PO_4^{3-} în partea minerală a oaselor, iar restul magneziului se găsește

în lichidele şi ţesuturile organismului. Ionii Mg^{2+} reprezintă principalii cationi ai ţesutului moale. Sîngele total conţine 1,7 — 3,4 m Eq/l (2 — 4 mg/100 cm³). În timp ce mai mult de jumătate din cantitatea de magneziu sanguin se află în hematii (1,94 m Eq/l), aproape întreaga cantitate de calciu din sînge există în plasma sanguină. Ionii Mg^{2+} se află, de asemenea, în lichidul cefalorahidian în jur de 2,4 m Eq/l (3 mg%) şi în ţesutul muscular în jur de 21 mg/100 g, unde activează unele enzime, ca de exemplu, fosfataza, colinesteraza, A.T.P.-aza şi reglează metabolismul calciului.

Din punct de vedere *farmacodinamic* (gr. *pharmakon*, remediu + gr. *dynamis*, forţă, acţiune) ionii Mg^{2+} exercită o acţiune sedativă şi narcotică asupra sistemului nervos central, hipotensoare asupra arterelor şi de relaxare a musculaturii netede. În edemul cerebral se administrează 60 cm³ de soluţie glucozată 20%, de două ori pe zi, intravenos, asociată cu 10 — 20 cm³ dintr-o soluţie de $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ 25%.

13.1.7.2. Rolul calciului

Ionii Ca^{2+} se află în marea lor majoritate în oase şi dinţi sub formă de $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_5[(PO_4)_3F]$ şi $Ca_5[(PO_4)_3OH]$.

Calciul plasmatic (din plasma sanguină) în proporţie de 5 m Eq/l (9 — 11 mg%) este de trei feluri : *proteinat de calciu* (4 mg%), nedifuzibil, *calciu ionizat* (2 mg %), difuzibil şi *calciu neionizat* (4 mg%), nedifuzibil.

Calcemia (concentraţia ionilor Ca^{2+} din sînge) se menţine în limitele ei normale (5 m Eq/l) (9—11 mg%) datorită echilibrului dinamic dintre lichidul extracelular şi ţesutul osos, acţiunii parathormonului din glandele paratiroide, vitaminelor *D* şi aportului alimentar. Cele mai bogate surse în ioni Ca^{2+} sînt : laptele, brînza şi gălbenuşul de ou, dintre alimentele de origine animală, precum şi fasolea, lintea, varza, conopida, sparanghelul, frunzele de nap, nucile şi smochinele, dintre alimentele de origine vegetală.

Nevoia zilnică în calciu este de 1—1,4 g pentru copii, de 0,8 g pentru femei şi bărbaţi şi de 1,5—2 g pentru femei în perioada sarcinii şi a alăptării.

Tabela 42 cuprinde repartizarea calciului în lichidele şi ţesuturile corpului omenesc.

Tabela 42

Repartizarea calciului în lichidele şi ţesuturile corpului omenesc

Lichid sau ţesut	mg/100 cm³ sau în 100 g
Plasma sanguină	5 m Eq/l (9—11 mg%)
Lichid cefalorahidian	2 m Eq/l (4,5—5mg %)
Ţesut muscular	70
Ţesut nervos	15

Datorită hipofuncţiei glandelor paratiroide se manifestă *hipocalcemia* (micşorarea concentraţiei calciului din sînge), caracteristică în rahitism, osteomalacie, hipovitaminoză *D*, tetanie etc. Împotriva hipocalcemiei se administrează pe cale bucală *clorocalcin* ($CaCl_2$) sub formă de picături sau *lactat de calciu* sub formă de tablete sau granule. Pe cale parenterală se poate da *gluconat de calciu*, administrat de regulă intramuscular.

În cazul hiperfuncţiei glandelor paratiroide şi cînd se consumă un exces de vitamine *D* se manifestă *hipercalcemia* (creşterea concentraţiei

calciului din sînge), în care surplusul de calciu se depune sub formă de săruri insolubile fie pe pereții vasculari care devin astfel friabili, fie în unele organe sub formă de *calculi renali*, *salivari*, *nazali* (rinolite) etc.

În *hipoparatiroidism* și *hipoproteinemie* valorile scăzute ale calciului sînt cuprinse între 8 și 4 mg%, iar în *hiperplazia glandei paratiroide* (osteita fibrochistică) valorile crescute ale calciului sînt cuprinse între 12 și 20 mg%. În *hiperproteinemia* de care este însoțit *mielomul multiplu* creșterile calciului sînt mai mici decît cele precedente.

Hormonul hipocalcemiant cu structură polipeptidică numit *calcitonină*, secretat de tiroidă, și parathormonul hipercalcemiant, secretat de paratiroide, sînt antagoniști și reglează laolaltă metabolismul calciului. Calcitonina pe de o parte favorizează depunerea calciului în oase și dinți, micșorîndu-se calcemia, iar parathormonul pe de altă parte favorizează *osteoliza*, adică îndepărtează calciul din oase și dinți prin intermediul *osteoclastelor*, mărindu-se calcemia. Altfel spus sub acțiunea celor doi hormoni antagoniști se stabilește un echilibru dinamic între cantitatea de calciu care se depune din sînge în țesutul osos și cea care se deplasează viceversa.

Ionii Ca^{2+}, luînd parte și la *osteogeneză* (formarea țesutului osos), îndeplinesc și un rol plastic.

Ionii Ca^{2+} reprezintă unii dintre factorii principali în coagularea sîngelui, intervenind în formarea *tromboplastinei active* și accelerînd acțiunea *trombinei* asupra *fibrinogenului*. Acești ioni au un rol însemnat în precipitarea cazeinei, în activitatea tripsinogenului și a amilazei (ptialinei). În sistemul neurovegetativ ionii Ca^{2+} sînt antagoniști ai ionilor K^+, iar în reglarea metabolismului apei sînt antagoniști ai ionilor Na^+.

Calciul este asimilat mai ales în partea superioară a intestinului subțire. Asimilația acestui bioelement se datorește mai multor factori ca, de exemplu, *p*H-ul intestinal, raportul Ca/P, vitaminele *D*, acidul citric, bila (fierea), proteinele și acizii grași liberi. Astfel, cu cît *p*H-ul intestinal este mai ridicat, cu atît sărurile de calciu sînt mai puțin solubile. De aceea, pentru coborîrea *p*H-ului se recurge la o floră bacteriană *acidofilă*, sărurile de calciu se dizolvă și calciul este asimilat. Valoarea raportului Ca/P trebuie să fie de 1,3 –1,5. Cînd valoarea acestui raport este mai mare, se formează $Ca_3(PO_4)_2$ și asimilația calciului se face mult mai greu. Vitaminele *D* favorizează asimilația calciului, explicîndu-se astfel utilizarea lor în tratamentul rahitismului. Datorită acidului citric calciul este asimilat sub formă de combinații complexe, iar bila, secretată de ficat, dizolvă prin emulsionare sărurile de calciu.

În cazul unui regim alimentar sărac în proteine organismul asimilează cel mult 5% din calciul alimentar datorită *mezoinozitoltrifosfatului* din cereale care formează cu ionii Ca^{2+} o sare dublă, numită *fitină*, care este insolubilă în apă; același efect îl au și oxalații alimentari din unele plante (mai ales din spanac).

Cînd însă regimul alimentar este bogat în proteine, organismul asimilează o cantitate de calciu de trei ori mai mare decît cea precedentă.

În urma unei absorbții anormale a grăsimilor se acumulează în intestin acizi liberi care formează cu ionii Ca^{2+} săpunuri insolubile.

Cea mai mare cantitate (70–90%) din calciul alimentar este eliminată din organism sub formă de săruri insolubile pe cale rectală, iar restul pe cale renală sub formă de săruri solubile.

13.1.8. TOXICITATEA PLUMBULUI

Deşi plumbul şi compuşii lui sînt toxici, intoxicaţia respectivă fiind cunoscută sub numele de *saturnism* (plumbism), la persoanele tinere acest metal se află sub formă de ioni în sînge în cantităţi foarte reduse (în jur de 25 μg/100 cm³), eliminîndu-se din organism între 30 şi 40 μg în urina recoltată din 24 de ore. La persoanele mai în vîrstă deşi cantităţile de plumb depistate sînt ceva mai mari decît cele amintite mai sus, dar de acelaşi ordin de mărime (μg), nu se constată totuşi fenomene de intoxicaţie. Aceste fenomene se datoresc unor cantităţi mult mai mari de plumb.

Intoxicaţia cu plumb ca atare sau cu compuşi ai acestuia ca, de exemplu, cu *tetraetilplumb* $Pb(C_2H_5)_4$ care se adaugă în benzină ca *antidetonant*, are loc pe cale respiratorie, digestivă şi uneori chiar cutanată. Plumbul fragilizează membrana eritrocitelor, este toxic pentru celelalte celule, inhibînd enzimele de oxido-reducere (oxidaze şi reductaze) şi atacînd rinichii şi fibrele musculare netede ale vaselor sanguine.

Intoxicaţia acută este realizată de obicei de *acetatul bazic de plumb* $CH_3-COOPb(OH)$ care produce arsuri bucale, esofagiene şi stomacale, vărsături, colici abdominale cu diaree sanguinolentă, urmate de constipaţie rebelă. Toxicul intrat în circulaţia generală atacă rinichii, producînd *nefrita saturnină*, cu *oligurie*, *albuminurie*, *cilindrurie* (acumulare anormală de cilindri în sedimentul urinar) şi *hiperazotemie* (acumulare anormală de compuşi azotaţi neproteici în sînge). Este atacat, de asemenea, sistemul nervos central (cefalee, astenie, convulsii), apoi cordul şi, în sfîrşit, cel intoxicat moare prin comă în cîteva zile. În caz de supravieţuire intoxicatul rămîne cu o *anemie hemolitică*, *hematurie*, crampe musculare şi dureri articulare.

Pentru prevenirea saturnismului, plumbul şi compuşii lui trebuie evitaţi cu toată stricteţea, folosindu-se exclusiv vopsele fără plumb, ciment şi chituri fără acest metal pentru lipirea conductelor ş.a.m.d.

Tratamentul curativ al intoxicaţiilor cu plumb se face prin spălături stomacale cu o soluţie 5% de $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ care să precipite ionii Pb^{2+} sub formă de $PbSO_4$ şi ionii Pb^{4+} ca $Pb(SO_4)_2$. Ca antidot al plumbului se utilizează clorură de calciu, gluconat de calciu, iodură de potasiu, carbonat acid de sodiu, citrat de sodiu, acid ascorbic şi apă albuminoasă.

13.1.9. ROLUL CUPRULUI ÎN ORGANISM

Cuprul intră în alcătuirea unor *cuproproteine* ca, de exemplu, *oxidaza acidului ascorbic*, *catalaza*, *lacaza*, *fenolaza* şi *uricaza*. De curînd au fost descrise şi unele cuproproteine avînd rol catalitic în sistemul terminal al lanţului respirator care determină transferul de electroni de la flavinenzime la dioxigen. Cuproproteinele amintite mai sus conţin 550 μg de cupru pentru fiecare proteină enzimatică.

Cuprul se află, de asemenea, în sîngele omului adult (116 ± 14 μg/100 cm³) şi în cel al gravidelor (269 ± 49 μg/100 cm³), intervenind ca şi fierul în biosinteza hemoglobinei.

Eritrocupreina este o cuproproteină din eritrocite, iar *ceruloplasmina* o cuproproteină din plasma sanguină.

Eritrocupreina este aproape incoloră şi conţine 2 atomi de cupru pentru fiecare moleculă a cărei masă este de 33 000 de unităţi carbon. În fiecare miligram de eritrocupreină existînd 3,2 μg de cupru, aproape toată cantitatea de cupru eritrocitar este cel conţinut în eritrocupreină.

Ceruloplasmina conţine 8 atomi de cupru pentru fiecare moleculă a cărei masă este de 151 000 de unităţi carbon. În 100 cm^3 de plasmă sanguină există în jur de 30 mg de ceruloplasmină. Maximum de absorbţie al ceruloplasminei este la 610 nm. După Holmberg şi Laurel ceruloplasmina are *in vitro* o comportare analoagă *polifenoloxidazei*, în timp ce *in vivo* este puţin probabil să manifeste proprietăţi enzimatice.

Din creierul omenesc a fost izolată şi cuproproteina numită *cerebrocupreină*. Spre deosebire de cuproproteinele amintite mai sus cuprul din cerebrocupreină reacţionează direct cu *dietilditiocarbamat* care este folosit la dozarea colorimetrică a cuprului.

Din sîngele unor nevertebrate a fost izolată o cuproproteină numită *hemocianină* care acţionează ca purtător al dioxigenului ca şi hemoglobina.

În corpul unui om adult există în jur de 100 –150 mg de cupru, din care în jur de 64 mg se află în ţesutul muscular, 23 mg în oase şi 18 mg în ficat. Ficatul unui foetus conţine o cantitate de cupru de 5 –10 ori mai mare decît ficatul unui om adult, adică 90 –180 mg.

Ionii Cu^{2+} intervin în procesele de oxido-reducere celulară, în metabolismul glucidic, favorizînd rolul insulinei şi inhibînd pe cel al adrenalinei. Măresc rezistenţa organismului la infecţii, accelerează ovulaţia şi îndeplinesc un rol de seamă în hematopoieză. De aceea cînd ionii Cu^{2+} lipsesc din alimentaţia animalelor, acestea slăbesc, îmbolnăvindu-se de *anemie microcitică*, doarece transportul fierului de la ţesuturi spre plasma sanguină se reduce, producîndu-se *hiposideremie* (micşorarea concentraţiei fierului din sînge). Prin urmare, ionii Cu^{2+} îndeplinesc un rol important în asimilaţia gastro-intestinală a fierului. Prin urmare, între metabolismul cuprului şi cel al fierului există o corelaţie strînsă.

Anumite perturbări în metabolismul cuprului se întîlnesc şi în boala Wilson, numită şi *degenerescenţa hepato-lenticulară*. În ficatul şi nucleii lenticulari din creierul celor suferinzi de această boală cantităţile de cupru sînt foarte crescute. Excesive sînt, de asemenea, şi cantităţile de cupru eliminate de bolnavii respectivi pe cale renală (hipercupremie), în timp ce plasma sanguină conţine cantităţi mici de cupru şi de ceruloplasmină. La aceşti bolnavi se manifestă *aminoacidurie generală* şi *glicozurie*. Prin acumularea excesivă a cuprului în ficat acest organ se îmbolnăveşte de *ciroză* (gr. *kirhos*, galben).

Dacă celor suferinzi de boala Wilson li se administrează cupru, boala nu se ameliorează. Acest fapt ar pune cauza bolii Wilson pe seama fie a incapacităţii organismului de a sintetiza ceruloplasmină în cantitate suficientă, fie a imposibilităţii organismului de a fixa cuprul la globină sau cauza bolii se datoreşte în acelaşi timp ambilor factori.

Se consideră că unul dintre factorii care contribuie la apariţia bolii Wilson este reprezentat de eliminarea cuprului pe cale rectală.

Aportul zilnic în cupru pentru adult este de 2,5 mg. Sugarii şi copiii au nevoie de 0,05 mg de cupru/kilocorp.

13.1.10. ROLUL ZINCULUI ÎN ORGANISM

Carenţa zincului la unele animale de laborator (şoareci, şobolani) le întîrzie creşterea şi dezvoltarea blănii acestora. Zincul intră în alcătuirea carboxipeptidazei pancreatice, a anhidrazei carbonice şi a alcooldehidrogenazei din Saccharomyces cerevisiae. Aceste enzime conţin un atom de zinc/molecula de proteină enzimatică. Hormonul hipoglicemiant numit *insulină*, secretat de celulele β ale insulelor pancreatice L a n g e r h a n s, conţine, de asemenea, zinc. S-a constatat că la bolnavii de diabet zaharat pancreasul conţine numai în jur de jumătate din cantitatea de zinc pe care o conţine pancreasul oamenilor sănătoşi.

Leucocitele oamenilor normali conţin $3,2 \pm 1,3 \cdot 10^{-10}$ μg de zinc/10^6 celule. Conţinutul în zinc al leucocitelor la bolnavii de leucemie este redus cu 10%. Prin ameliorarea temporară a leucemiei conţinutul în zinc al leucocitelor revine la valoarea sa normală. La cei suferinzi de ciroza L a ë n n e c (ciroza atrofică) concentraţia medie în zinc a serului sanguin este mai mică (66 ± 19 μg/100 cm^3) faţă de cea a serului normal (200 ± 19 μg/100 cm^3), iar cantitatea zincului eliminată pe cale renală este mai mare la cirotici decît la oamenii sănătoşi. Carenţa zincului la om favorizează apariţia şi dezvoltarea tuberculozei, iar excesul de zinc activează fenomenele de fecunditate (R. V l ă d e s c u) şi declanşarea bolii canceroase.

13.1.11. TOXICITATEA MERCURULUI

Intoxicaţia cu mercur se numeşte *hidrargirism*. Compuşii mercurului sînt consideraţi printre cele mai puternice otrăvuri minerale. Deoarece vaporii de mercur sînt foarte toxici, trebuie luate toate măsurile de protecţie a muncii pentru ca cei care lucrează în mediu toxic să nu vină în contact cu astfel de vapori.

Compuşii mercurului introduşi în organism pe cale bucală au o acţiune corosivă mai întîi locală (analoagă celei produse, de exemplu, de $AgNO_3$), urmată apoi de acţiune toxică generală. Acţiunea corosivă se extinde ulterior asupra intestinului şi rinichilor. Din cauza excreţiei mercurului prin glandele salivare se produce şi inflamaţia mucoasei bucale. Acţiunea toxică generală se exercită în primul rînd asupra cordului.

Compuşii mercurului sînt toxici şi pentru microorganisme şi, de aceea, se utilizează ca dezinfectanţi. Dintre aceştia menţionăm în primul rînd *sublimatul corosiv* sau *diclorura mercurică*, $HgCl_2$. *Calomelul* sau *diclorura dimercurică*, Hg_2Cl_2, se utilizează şi în prezent ca purgativ slab şi vermifug, deoarece fiind insolubil în apă este netoxic. Dintre ceilalţi compuşi ai mercurului foarte toxici menţionăm: *dicianura mercurică*, $Hg(CN)_2$, şi *oxicianura mercurică* $Hg(CN)_2 \cdot HgO$.

Otrăvirile acute cu mercur ca şi cele cu arsen se combat prin injecţii cu 2,3-*dimercaptopropanol*, $HOCH_2-CH(SH)-CH_2SH$, cunoscut şi sub numele de B A L (British Anti-Lewisite), deoarece a fost folosit pentru combaterea efectelor toxice ale substanţei care se numeşte *lewisită* [1].

---

[2] Lewis ita (clorvinildiclorarsina), $ClCH = CHAsCl_2$, „roua morţii", lichid incolor cu miros de muşcată, utilizat în scopuri agresive. Are o latenţă de scurtă durată şi exercită o acţiune vezicantă asupra pielii şi iritantă asupra căilor respiratorii.

13.1.12. ROLUL MANGANULUI ÎN ORGANISM

Conţinutul în mangan al organismului este în jur de 10 mg. Manganul se află mai ales în ficat, rinichi şi sînge (4 —20 μg/100 cm³).

Intoxicaţia cu mangan se numeşte *manganism* şi se caracterizează prin tulburări de tip *parkinsonian*: tremurături cu caracter static ale capului şi membrelor şi *bradikinezie* (gr. *bradys*, încet + gr. *kinesis*, mişcare) adică mişcările voluntare pot fi executate numai în mod lent.

Acest bioelement manifestă *in vitro* însuşiri de activator enzimatic. În grupul enzimelor activate de mangan intră: fosfatazele sanguine, hepatice, intestinale, osoase şi cele din drojdia de bere, arginaza, cocarboxilaza, colinesteraza şi cozimaza.

Acumularea mitocondrială a manganului s-a dovedit prin injectarea intraperitoneală a izotopului radioactiv ^{56}Mn.

13.1.13. ROLUL FIERULUI ÎN ORGANISM

Fierul este un bioelement esenţial al organismului, intrînd în alcătuirea unor *porfinoproteine*, ca de exemplu, *hemoglobina*, *mioglobina*, *citocromii*, *catalazele* şi *peroxidazele*.

Pentru formarea hemoglobinei este nevoie între altele atît de fier cît şi de cupru. Astfel, în cazul adolescenţilor, al femeilor gravide şi al celor care alăptează este nevoie zilnic de 15 mg fier şi 2 mg cupru, iar cantităţile necesare zilnic bărbaţilor şi femeilor sînt de 10 mg fier şi 2 mg cupru, respectiv 12 mg fier şi 2 mg cupru.

Sursele al căror conţinut în fier este cel mai bogat sînt: ficatul, inima, rinichii, splina, gălbenuşul de ou, peştii, stridiile, nucile, smochinele, curmalele, sparanghelul, spanacul şi arpacaşul.

Pentru diagnosticarea anemiilor feriprive şi a hepatitei se dozează fierul din serul sanguin. Valorile normale sînt 80 —150 μg%, valorile scăzute sînt 80 —20 μg%, ca în anemiile feriprive, iar valorile crescute sînt 200 —300 μg%, ca în hepatită şi *hemocromatoză*[1]. Deşi printr-o alimentaţie normală se introduce în organism o cantitate de 10 —20 mg Fe/zi, organismul absoarbe abia 10% din cantitatea de fier introdusă. Acest fapt a fost confirmat cu ajutorul fierului marcat (^{59}Fe). Sugarii şi copiii absorb un procentaj din fierul alimentar mult mai mare decît adulţii.

Fierul din alimente se prezintă de regulă în stare de ioni Fe^{3+}, sub formă de Fe_2O_3 sau de compuşi organici ferici care, în mediu acid, pun în liberate ioni Fe^{3+} sau fier slab legat de compuşi organici. Reducerea ionilor Fe^{3+} la Fe^{2+} se datoreşte unor substanţe reducătoare din alimente, ca de exemplu cisteina şi vitamina *C*.

Fierul sub formă de Fe^{2+} este mai solubil şi deci absorbit mai uşor. Pe cale experimentală (gastrectomie) s-a dovedit că absorbţia fierului este gastrică şi duodenală. Astfel de absorbţie creşte de 2 —10 ori în ane-

[1] *Hemocromatoza* (gr. *haima*, sînge + gr. *chroma*, culoare + *oză*) este o *sideroză* constituţională (diabet bronzat) sau dobîndită (în ciroze hepatice, anemii hemolitice etc.). Hemacromatoza este însoţită de o pigmentare bronzată a pielii care se datoreşte probabil efectului toxic al fierului nelegat în ţesuturi.

miile feriprive. *Mezoinozitoltrifosfatul* din cereale, oxalații și fosfații diminuează absorbția fierului.

Ionii Fe^{2+}, ajunși în celulele mucoasei intestinale, se combină cu proteina numită *apoferitină*, dînd *feritina* care conține 25% fier. Fierul din feritină este redus la ioni Fe^{2+} care, pătrunzînd în plasma sanguină, se combină în prezența dioxidului de carbon cu o β-globulină, formîndu-se combinația complexă numită *transferină* sau *siderofilină*.

Feritina există atît în intestin cît și în ficat (în jur de 700 mg), splină și măduva osoasă.

La introducerea pe cale parenterală a unor cantități de fier care să depășească posibilitățile organismului de a-l păstra sub formă de feritină, fierul este acumulat în ficat sub forma unui oxid de fier în stare coloidală asociat cu o proteină, numit *hemosiderină* al cărui conținut în fier ajunge pînă la 35%.

13.1.14. ROLUL COBALTULUI ÎN ORGANISM

Acest bioelement se află în cantități mici (3,7 –16,6 μg/100 g țesut) în corpul omenesc, intrînd în alcătuirea ciancobalaminei (vitamina B_{12}) și intervenind în unele sisteme enzimatice. Cobaltul stimulează *eritropoieza* (funcția de producere a eritrocitelor). Izotopii radioactivi ai cobaltului (de exemplu, ^{60}Co), emițători de raze γ se utilizează în terapia bolii canceroase.

PARTEA A TREIA

COMPONENŢI ORGANICI AI MATERIEI VII

14
NOŢIUNI FUNDAMENTALE DE CHIMIE ORGANICĂ

Denumirea de chimie organică a apărut prima dată în 1808 în tratatul chimistului suedez J. J. Berzelius.

Chimiştii de la începutul secolului trecut, în frunte cu Berzelius, erau adepţii ipotezei idealiste numită *vitalism*, potrivit căreia substanţele organice erau sintetizate numai *in vivo*, sub influenţa unei forţe supranaturale pe care au numit-o „vis vitalis" (forţă vitală), spre deosebire de substanţele anorganice sintetizate *in vitro*.

Fr. Wöhler, sintetizînd din substanţe anorganice *acidul oxalic* în 1824 şi *ureea* în 1828, a făcut prima breşă în ipoteza vitalismului. La infirmarea vitalismului au contribuit şi alţi chimişti care au sintetizat ulterior şi alte substanţe organice, ca de exemplu, *anilina* (N. N. Zinin 1842), *acidul acetic* (H. Kolbe, 1845), *acetilena* (M. Berthelot, 1862), *iodura de metilen*, *trioximetilenul*, *urotropina* şi *trimetilmetanolul*, sintetizate de A. M. Butlerov, unele *purine* (acidul uric, xantina, cafeina, teobromina etc.) sintetizate de E. Fischer ş.a.m.d.

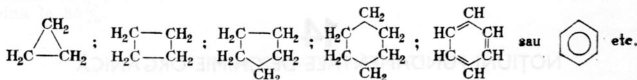
A. S. Cooper a introdus în 1858 în chimie linia de valenţă, A. M. Butlerov a elaborat în 1861 teoria structurii chimice, iar A. Le Bel şi J. H. van't Hoff au creat în 1874 în mod independent teoria tetraedrică a atomului de carbon care stă la baza stereochimiei. Ulterior au fost sintetizate numeroase substanţe organice ca, de exemplu, *cauciucuri sintetice*, *fibre şi fire sintetice*, *pesticide*, *erbicide*, *raticide*, *îngrăşăminte chimice*, *mase plastice*, *produse medico-framaceutice* etc. În ultima perioadă s-au realizat progrese uimitoare în domeniul sintezei celor mai complexe substanţe naturale (alcaloizi, vitamine, hormoni, acizi nucleici virali, clorofilă, hemoglobină, antibiotice etc.).

O definiţie a obiectului chimiei organice, mai apropiată de realitate, a fost cea dată de K. Schorlemmer în 1889: *chimia organică este chimia hidrocarburilor şi a derivaţilor lor.*

În prezent prin substanţă organică se înţelege orice compus al carbonului, exceptîndu-se compuşii săi minerali (CO, CO_2, C_3O_2, H_2CO_3 şi

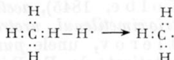
sărurile sale numite carbonați, $M^{I}_2CO_3$, $(CN)_2$, CS_2, COS și acetilurile sau carburile).

Elementele care intră în alcătuirea compușilor organici se numesc *organogene* și dintre acestea C, H, O, N, F, Cl, Br, I, S și P sînt cele mai însemnate. Cu toate că numărul principalelor elemente organogene nu trece de zece, numărul compușilor organici este în jur de 2 400 000, fiind de aproape patru ori mai mare decît cel al compușilor anorganici. Existența unui număr atît de mare de compuși organici se datorește faptului că elementele organogene se combină între ele în cele mai variate moduri. De exemplu, atomii de C se unesc între ei prin legături covalente, formînd *lanțuri* (catene) *deschise*: CH_3-CH_3, $CH_3-CH_2-CH_3$, CH_3-CH_2- $-CH_2-CH_3$ etc. sau *închise* (cicluri)



Se numește *carbon primar* atomul de C legat de alt atom de C: CH_3-CH_3, *carbon secundar* cel legat de 2 atomi de C: $CH_3-CH_2-CH_3$, *carbon terțiar* cel legat de 3 atomi de C: $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ și *carbon cuaternar* cel legat de 4 atomi de carbon $CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$.

Dacă din molecula metanului, de exemplu, un atom de H se desprinde, rămîne *radicalul metil*, $\cdot CH_3$, adică restul hidrocarburii



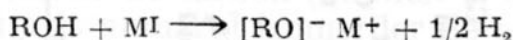
Punctul din formula radicalului metil reprezintă electronul necuplat, rămas liber după desprinderea atomului de H din molecula CH_4. Prin generalizare, din molecula unui *alcan* C_nH_{2n+2} rezultă radicalul *alchil*: $C_nH_{2n+2}-H \rightarrow \cdot C_nH_{2n+1}$.

Orice radical este neutru din punct de vedere electrostatic, deosebindu-se de ioni care sînt electropozitivi (cationi) sau electronegativi (anioni). Avînd un orbital incomplet ocupat de electroni, radicalul unei hidrocarburi este reactiv. Radicalii, în general, sînt de două feluri: *foarte reactivi, cu o viață foarte scurtă*, și *mai puțin reactivi, cu o viață foarte lungă*. În primul grup intră metilul ($\cdot CH_3$), etilul ($\cdot C_2H_5$) și fenilul ($\cdot C_6H_5$), iar în ultimul grup trifenilmetilul ($\cdot C(C_6H_5)_3$). Datorită reactivității chimice, din 2 radicali metil rezultă etan ($2\ \cdot CH_3 \rightarrow CH_3-CH_3$), din 2 radicali etil rezultă butan ($2\ \cdot C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$) și din 2 radicali fenil rezultă difenil ($2\ \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-C_6H_5$).

O *funcțiune organică*, RX, derivă *formal* dintr-o hidrocarbură în care unul sau mai mulți atomi sînt înlocuiți prin atomi sau grupe de atomi,

diferiţi de atomii de C şi H. În formula RX a unei funcţiuni organice R reprezintă *radicalul hidrocarburii*, iar X este *grupa funcţională*. Reactivitatea chimică a radicalelor fiind mai mică decît cea a grupelor funcţionale, proprietăţile chimice ale funcţiunilor organice se datoresc mai ales grupelor funcţionale.

În orice funcţiune organică între radical şi grupa funcţională există o anumită interacţiune. De exemplu, în metanol CH_3OH grupa funcţională hidroxil este legată de radicalul metil şi în fenol C_6H_5OH de radicalul fenil. Funcţiunile organice, alcoolii şi fenolii, deşi au aceeaşi grupă funcţională, manifestă totuşi proprietăţi diferite, deoarece conţin radicali diferiţi. Astfel, alcoolii, ROH, avînd un caracter slab acid, aproape neutru, reacţionează cu metalele alcaline (M^I), formîndu-se *alcoxizi* şi dihidrogen:



$$ROH + M^I \longrightarrow [RO]^- M^+ + 1/2\,H_2$$

în timp ce fenolii, ArOH, avînd un caracter acid, sînt neutralizaţi de hidroxizii alcalini M^IOH, obţinîndu-se *fenoxizi* şi apă:



$$ArOH + M^+ + HO^- \rightleftharpoons [ArO]^- M^+ + H_2O$$

Caracterul acid al fenolilor se datoreşte influenţei exercitate de ciclul aromatic asupra atomilor de H din grupele funcţionale HO, din care se desprind sub formă de ioni pozitivi care, la rîndul lor, formează cu ionii hidroxil molecule de apă.

Grupele funcţionale întîlnite cel mai des în chimia organică sînt: *hidroxilul* (HO—), *sulfhidrilul* (HS—), *nitroilul* ($-NO_2$), *nitrozilul* (—NO), *amino* ($-NH_2$), *amido* ($-CONH_2$), *cianul* (—CN), *carbonilul* ($\left(>CO\right)$), *carboxilul* (—COOH), *grupa sulfonică* ($-SO_3H$) etc.

Formulele alcanilor CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, C_6H_{14} etc. fac parte din şirul C_nH_{2n+2}, formulele alchenelor: C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8, C_5H_{10}, C_6H_{12} etc. din şirul C_nH_{2n} şi formulele alchinelor: C_2H_2, C_3H_4, C_4H_6; C_5H_8, C_6H_{10} etc. din şirul C_nH_{2n-2}. Aceste şiruri se numesc *serii omoloage* şi se aseamănă formal cu o progresie aritmetică în care raţia este CH_2.

Înlocuindu-se, de exemplu, în seria omoloagă C_nH_{2n+2} un atom de H printr-un hidroxil, rezultă o nouă serie omoloagă:



$$CH_3OH,\ C_2H_5OH,\ C_3H_7OH,\ C_4H_9OH,\ C_5H_{11}OH, \ldots, C_nH_{2n+1}OH.$$

Tabela 43 reprezintă interdependenţa principalelor funcţiuni organice.

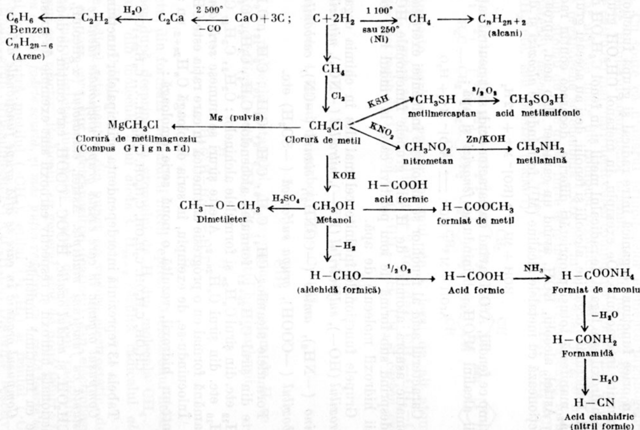
Compusul organic în care există grupe funcţionale identice se numeşte substanţă cu funcţiuni multiple. Astfel, *etandiolul* (α-glicolul), HOH_2C- $-CH_2OH$, şi *acidul oxalic*, HOOC—COOH, care conţin de două ori grupa funcţională hidroxil şi respectiv carboxil sînt exemple de substanţe organice cu funcţiuni multiple.

Compusul organic în care se află grupe funcţionale diferite se numeşte substanţă cu funcţiuni mixte. Etanolamina (colamina), $HOH_2C-CH_2NH_2$ şi *acidul α-amino-β-hidroxipropionic* (serina), $HOH_2C-CH(NH_2)-COOH$, sînt



exemple de substanţe cu funcţiuni mixte.

Interdependenţa principalelor funcţiuni organice



Substanțele cu aceeași formulă moleculară dar cu formule structurale diferite și deci cu proprietăți diferite se numesc *izomere* (gr. *isomeris*, compus din aceleași părți).

Izomeria este de mai multe feluri: de *lanț* (catenă), de *poziție*, de *funcțiune* și *stereoizomerie* (gr. *stereos*, spațiu).

Izomerie de catenă. Această izomerie începe la alcani, de exemplu, de la butan. Formulei moleculare C_4H_{10} îi corespund *butanul normal*, $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ și *izobutanul*, $CH_3-CH-CH_3$, care au formule struc-



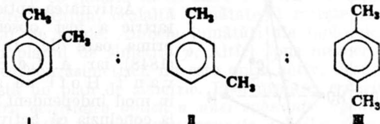
turale și proprietăți diferite.

Cu cît numărul atomilor de carbon (implicit și al atomilor de hidrogen) este mai mare, cu atît numărul izomerilor de catenă este mai mare conform exemplelor următoare:

Numărul atomilor de carbon din moleculă:	4, 5, 6, 7,... 10,... 13, 14,...
Numărul izomerilor de catenă:	2, 3, 5, 9,... 75,... 802, 1858,...

Izomerie de poziție. Izomerii de poziție se deosebesc între ei prin poziția diferită a unei grupe funcționale. Astfel, formulei moleculare C_4H_9OH, de exemplu, îi corespund 4 alcooli butilici *alcoolul butilic primar*, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$, *alcoolul butilic secundar*, $CH_3-CH_2-CHOH-$ $-CH_3$, *alcoolul izobutilic*, $(CH_3)_2CH-CH_2OH$, și *alcoolul izobutilic terțiar*, $(CH_3)_3C-OH$.

Izomerii *orto, meta* și *para* ai derivaților disubstituiți ai benzenului sînt izomeri de poziție. Astfel, izomerii *orto* (I), *meta* (II) și *para* (III) ai *dimetilbenzenului* (xilenului) se numesc: *ortodimetilbenzen* (ortoxilen), *metadimetilbenzen* (metaxilen), *paradimetilbenzen* (paraxilen), fiind izomeri de poziție ai dimetilbenzenului $C_6H_4(CH_3)_2$:



Izomerie de funcțiune. Formulei brute CH_2O și formulei moleculare $C_2H_4O_2$ sau $C_2(H_2O)_2$ le corespund substanțele cu structuri și proprietăți diferite: aldehida glicolică, HOH_2C-CHO, și acidul acetic, CH_3-COOH. Aceste substanțe se numesc *izomeri de funcțiune*, deoarece se deosebesc prin grupele lor funcționale.

În mod similar formulei moleculare C_3H_6O îi corespund următorii izomeri de funcțiune: *alcoolul alilic*, $CH_2=CH-CH_2OH$, *propanalul*, CH_3-CH_2-CHO, și *acetona*, $CH_3-CO-CH_3$.

Stereoizomerie. Orientarea covalențelor atomului de carbon depinde de felul hibridizării. Astfel, în cazul unei hibridizări tetragonale ca, la metan, de exemplu, atomul de carbon se află în centrul unui tetraedru regulat, iar cei patru orbitali hibridizați sp^3 sînt îndreptați spre vîrfurile

acestuia, făcînd între ei unghiuri de 109°28′. De aceea legăturile σ, formate de acești orbitali hibridizați, au o simetrie de rotație perfectă.

În cazul unei hibridizări trigonale ca la etilenă, de exemplu, atît atomii de carbon cît și cele cinci legături σ din molecula hidrocarburii respective sînt în același plan, unghiurile dintre legăturile σ fiind de 120°.

În funcție de orientarea în spațiu a covalențelor din molecula unei substanțe organice se poate vorbi despre *stereoizomerie* numită și *izomerie sterică*. Există trei tipuri principale de stereoizomerie : *izomerie optică*, *izomerie geometrică* (*cis-trans*) și *izomerie de rotație*.

Izomerie optică. În 1815 J. B. B i o t a observat că unele substanțe, numite *optic active*, rotesc planul luminii polarizate la trecerea acesteia prin substanțele respective. Substanțele care rotesc acest plan spre dreapta se numesc *dextrogire*, denumirile lor fiind precedate de semnul (+), iar cele care-l rotesc în sens invers se numesc *levogire*, denumirile lor fiind precedate de semnul (−).

S-a constatat că și unele substanțe anorganice ca, de exemplu, SiO_2, HgS, $ZnSO_4$ etc. rotesc planul luminii polarizate la trecerea ei prin cristalele acestora. După topirea sau dizolvarea cristalelor respective nu se mai constată nici un fel de activitate optică nici în topitură și nici în soluție. Prin urmare, activitatea optică a substanțelor anorganice menționate se datorește exclusiv structurii lor cristaline, adică așezării ionilor, atomilor sau moleculelor în nodurile reticulare.

Substanțe organice ca, de exemplu, *acidul lactic*, CH_3-C^*HOH- $-COOH$, și *acidul tartric*, $HOOC-C^*HOH-C^*HOH-COOH$, rotesc planul luminii polarizate în orice stare de agregare s-ar prezenta și chiar în soluție. Activitatea optică a acestor hidroxiacizi se datorește, așadar, structurii lor chimice, adică așezării atomilor în moleculă.

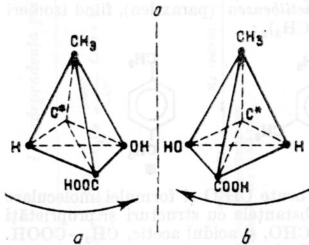


Fig. 140. Antipozi optici ai acidului lactic : *a* — acidul lactic dextrogir (+) ; *b* — acidul lactic levogir (−). *o* — oglindă plană.

Activitatea optică a acidului tartric a fost observată pentru prima oară de L. P a s t e u r (1848), iar A. L e B e l și J. H. v a n ’t H o f f au ajuns (1874), în mod independent unul de altul, la concluzia că activitatea optică a substanțelor organice este determinată de cel puțin un *atom de carbon asimetric*. Prin astfel de atom se înțelege *un atom de carbon legat prin covalențe de 4 atomi diferiți, respectiv de 4 radicali diferiți*. De exemplu, în molecula acidului lactic atomul însemnat cu asterisc este asimetric. Acest atom se află în centrul unui tetraedru regulat (fig. 140), în vîrfurile căruia există atomul de hidrogen, radicalul metil, grupa funcțională hidroxil și grupa funcțională carboxil.

Izomerii optic activi se numesc *antipozi optici*, *enantiomeri* sau *forme enantiomorfe*, deoarece fiecare dintre izomerii respectivi este imaginea

virtuală a celuilalt într-o oglindă plană. Din această cauză amestecul echimolecular al celor doi enantiomeri este *optic inactiv prin compensație intermoleculară* și se numește *amestec racemic*.

Antipozii optici pot fi izolați din amestecul lor racemic prin diferite reacții de *precipitare selectivă*, prin *cristalizare fracționată, prin distrugerea unuia dintre antipozi cu ajutorul unui microorganism* etc.

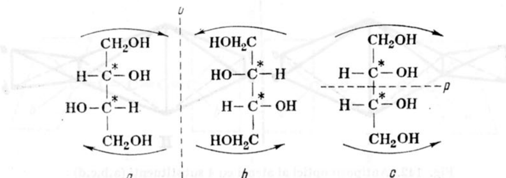


Fig. 141 Eritritoli:

a – (+) eritritol; *b* – (–) eritritol; *a*+*b* – eritritol racemic (optic inactiv prin compensație intermoleculară); *c* – mezoeritritol (optic inactiv prin compensație intramoleculară); *o* – oglindă plană; *p* – plan de simetrie.

Izomerie optică prezintă și *butantetrolul* (eritritolul), HOH_2C- $-C^*HOH-C^*HOH-CH_2OH$, *antipozii* săi *optici* și *mezoeritritolul* fiind reprezentați în figura 141.

Enantiomerul *a* este antipodul optic dextrogir și imaginea sa virtuală *b* în oglinda plană antipodul optic levogir. Amestecul echimolecular al celor două forme enantiomorfe, *a* + *b*, reprezintă eritritolul racemic, optic inactiv prin compensație intermoleculară.

Mezoeritritolul, *c*, este *optic inactiv prin compensație intramoleculară*, deoarece în timp ce jumătatea de sus a moleculei rotește planul luminii polarizate spre dreapta, cealaltă jumătate îl rotește în sens invers de același număr de grade. Ambele jumătăți ale moleculei sînt simetrice în raport cu planul de simetrie *p*. Altfel spus mezoeritritolul deși are 2 atomi de carbon asimetrici, nu este optic activ, deoarece în molecula acestuia există un plan de simetrie. Prin urmare, *criteriul esențial, definitoriu, pentru activitatea optică a unei substanțe organice este asimetria moleculară a acesteia și nicidecum prezența atomilor de carbon asimetrici.* În sprijinul acestui fapt pledează existensa antipozilor optici ai *propandienei* (alenei): *antipodul optic dextrogir* și *antipodul optic levogir*, adică imaginea sa virtuală într-o oglindă plană (o):

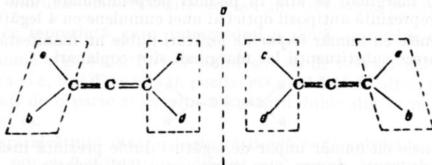


Figura 142 reprezintă formulele de configurație ale antipozilor optici ai alenei care conține patru substituenți (a, b, c și d).

S-a constatat că și alena care conține 2 substituenți (a și b) prezintă izomerie optică. Figura 143 reprezintă antipozii optici ai alenei care conține 2 substituenți.

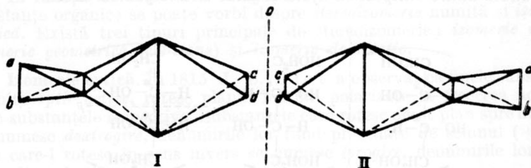


Fig. 142. Antipozii optici ai alenei cu 4 substituenți (a,b,c,d) :
I – antipod dextrogir ; *II* – antipod levogir ; *o* – oglindă plană.

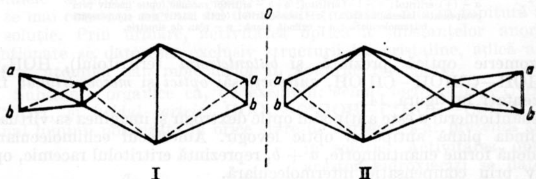
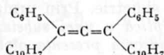


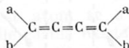
Fig. 143. Antipozii optici ai alenei cu 2 substituenți (a,b) :
I – antipod dextrogir ; II – antipod levogir ; *o* – oglindă plană.

Prima alenă substituită din acest ultim grup este *difenil-dinaftil-alena* (W. H. Mills, 1936) :



Polienele superioare, analoage alenei, numite *cumulene* cu număr *par* de legături duble, prezintă, de asemenea, izomerie optică, deoarece substituenții marginali se află în planuri perpendiculare unul pe altul. Figura 144 reprezintă antipozii optici ai unei cumulene cu 4 legături duble.

Cumulenele cu număr *impar* de legături duble nu manifestă izomerie optică, deoarece substituenții lor marginali sînt coplanari :



Cumulenele cu număr impar de legături duble prezintă însă *izomerie geometrică* (*cis-trans*), despre care se va vorbi mai departe.

Dacă ambele legături duble din molecula alenei sînt înlocuite prin cicluri, rezultă compuşii numiţi *spirani*, în care planurile celor două cicluri sînt perpendiculare unul pe altul. *Acidul spiro-heptan*-2,6-*dicarboxilic* este un exemplu de spiran şi antipozii săi optici sînt reprezentaţi în figura 145. Trebuie subliniat faptul că în formulele structurale ale antipozilor optici amintiţi, legăturile covalente sînt reprezentate prin linii

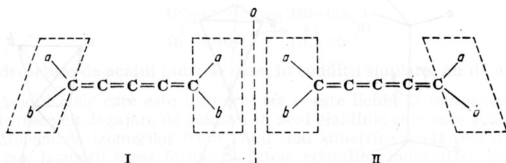


Fig. 144. Antipozii optici ai unei cumulene cu 4 legături duble:
I – izomer dextrogir; II – izomer levogir; *o* – oglindă plană.

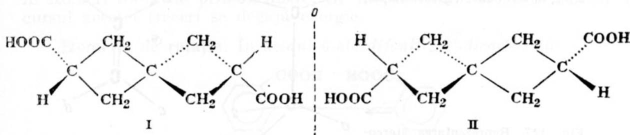


Fig. 145. Antipozii optici ai acidului spiro-heptan-2,6-dicarboxilic:
I – antipod dextrogir; II – antipod levogir; *o* – oglindă plană.

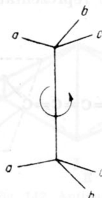
îngroşate (pene), linii *simple* şi linii *punctate*, după cum sînt îndreptate deasupra planului figurii, în planul acesteia şi respectiv înapoia planului. Astfel de reprezentări se numesc *formule perspectivice*.

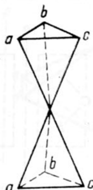
Izomerie geometrică (cis-trans). Substituenţii care aparţin unor atomi de C uniţi între ei printr-o legătură simplă, se rotesc în jurul acestei legături ca în figura 146. Substituenţii nu se rotesc însă cînd atomii de carbon sînt uniţi între ei printr-o legătură dublă.

Spre deosebire de legătura simplă, $>C-C<$, reprezentată stereochimic cu ajutorul a două tetraedre care au un vîrf comun, legătura dublă, $>C=C<$, se reprezintă prin intermediul a două tetraedre care au o muchie comună (fig. 147). Substituenţii situaţi de aceeaşi parte a legăturii duble (a şi c, b şi d) se află în poziţia *cis* unul faţă de altul, iar substituenţii situaţi de o parte şi de alta a legăturii duble sînt în poziţia *trans* (a şi d, b şi c).

Structura alcătuită dintr-o legătură dublă cu 4 substituenţi diferiţi, abC = Ccd, sau cu 2 substituenţi diferiţi, abC = Cab, prezintă 2 izomeri

cis-trans. Deoarece moleculele izomerilor *cis-trans* sînt simetrice, izomerii respectivi nu sînt optic activi. Substituenţii a, b, c, d, ca şi atomii de C uniţi prin legătură dublă, sînt coplanari şi unghiul dintre legătura dublă şi legătura fiecărui substituent în parte este de 125°16′ (fig. 148).





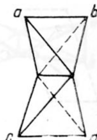


Fig.146. Reprezentarea schematică a rotaţiei libere a substituenţilor a,b,c, în jurul unei legături simple,

Fig. 147. Reprezentarea stereochimică a legăturii simple şi a celei duble :

I – legătura simplă; II – legătura dublă.

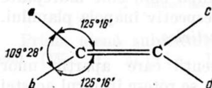
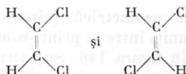


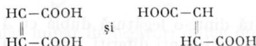
Fig. 148. Unghiul dintre legătura dublă şi cea a fiecărui substituent în parte.

Izomerii *cis-trans* au proprietăţi fizice şi chimice diferite. De exemplu, *cis-dicloretilena* şi *trans-dicloretilena* :

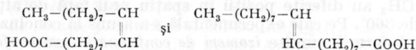


se deosebesc prin constantele lor fizice. Astfel, izomerul *cis* fierbe la 60,2°, îngheaţă la – 80,5° şi are un moment electric $\mu = 1{,}86$ D, în timp ce izomerul *trans* fierbe la 48,3°, îngheaţă la –50° şi are un moment electric nul. Distanţa dintre atomii de clor în izomerul *cis* este de 0,322 nm şi în izomerul *trans* de 0,427 nm.

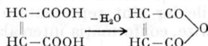
Izomeri *cis-trans* sînt şi acizii *maleic* şi *fumaric* :



precum și acizii *oleic* și *elaidinic* (elaidic):



Acidul maleic care este izomerul *cis* trece ușor prin încălzire într-o anhidridă internă, numită *anhidridă maleică*:

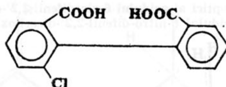


spre deosebire de acidul fumaric care, în condiții similare, nu dă anhidridă.

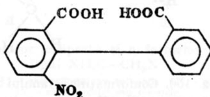
Acidul oleic care este izomerul *cis* și este lichid la temperatura obișnuită, trece cu degajare de căldură în acid elaidinic care este solid.

Moleculele izomerilor *trans* fiind mai simetrice decît cele ale izomerilor *cis*, izomerii *trans* formează rețele cristaline moleculare mai stabile și, de aceea, au puncte de topire mai ridicate și solubilități mai mici decît izomerii *cis*. Izomerii *trans*, avînd un conținut în energie mai mic decît izomerii *cis*, sînt mai stabili și, de aceea, aceștia din urmă trec de regulă în izomeri *trans* fie prin încălzire, fie în prezența unor catalizatori. În cursul acestei treceri se degajă energie.

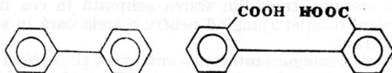
Izomerie de rotație. În *acidul 6-clordifenil-2,2'-dicarboxilic*:



sau în *acidul 6-nitrodifenil-2,2'-dicarboxilic*:



un ciclu se rotește incomplet în raport cu celălalt ciclu în jurul legăturii simple dintre ele, datorită volumului mare al substituenților sau repulsiei dintre ei, spre deosebire de *difenil* și de *acidul difenic*:



în care ambele cicluri se rotesc complet. Datorită rotației incomplete a unui ciclu în jurul legăturii simple comune moleculele acizilor 6-clordifenil-2,2'-dicarboxilic și 6-nitrodifenil-2,2'-dicarboxilic devin neplane și, de aceea, se prezintă sub forma a doi antipozi optici, ale căror formule structurale sînt reprezentate în figura 149. Astfel de stereoizomerie se numește *izomerie atropică* (gr. *a*, fără + gr. *tropein*, a se roti).

Conform principiului rotației libere, atomii de H din molecula etanului H_3C-CH_3 au diferite poziții în spațiu unii față de alții în cursul unei rotații de 360°. Pe cale experimentală s-a ajuns la concluzia că etanul există în două forme, numite *izomeri de conformație* sau *conformeri*, care nu se pot izola unul de altul, dar care au implicații asupra proprietăților fizice și chimice ale acestui alcan în stare gazoasă. Cei doi conformeri ai etanului, forma *eclipsată* și forma *intercalată*, sînt, de fapt, izomeri de rotație și conformațiile lor sînt reprezentate în figura 150. Cei doi conformeri au energii diferite, conformația intercalată fiind cea mai stabilă.

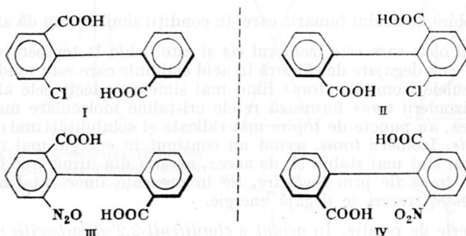


Fig. 149. Antipozii optici ai acidului 6-clordifenil-2,2'-dicarboxilic I și II, precum și ai acidului 6-nitro-difenil-2,2'-dicarboxilic III și IV.

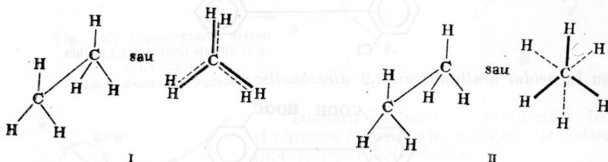


Fig. 150. Conformațiile etanului :

I – Conformație eclipsată (instabilă) și II – Conformație intercalată (stabilă).

Conformerii etanului sînt, prin urmare, izomeri de rotație. Moleculele efectuează în unitatea de timp un număr de rotații cu atît mai mare, cu cît temperatura este mai ridicată. Astfel, în cursul unei rotații complete molecula etanului trece din starea eclipsată în cea intercalată de trei ori, la sfîrșitul rotației ajungînd pentru a treia oară în starea inițială (eclipsată) (fig. 151).

Cantitatea de energie rotatorie, numită și *barieră de energie*, este în funcție de felul și volumul substituenților. Astfel, bariera de energie este de 2,75 kcal/mol la H_3C-CH_3, de 4,75 kcal/mol la $Cl_3C-SiCl_3$, de 10 kcal/mol la Cl_3C-CCl_3 și este nulă la $Cl_3Si-SiCl_3$, deoarece atomii siliciului fiind mai voluminoși decît atomii clorului, influența acestora din urmă este neglijabilă.

La moleculele de forma XH_2C-CH_2X există două forme eclipsate : *sin*-eclipsat sau *sin*-paralel (I) și *anti*-eclipsat sau *anti*-oblic (II) și două

forme intercalate : *anti*-intercalat sau *anti*-paralel (III) și *sin*-intercalat sau *sin*-oblic (IV) (fig. 152).

Izomerie de rotație prezintă și ciclohexanul, C_6H_{12}, care era considerat în mod greșit o hidrocarbură ciclică plană. Avîndu-se în vedere valoarea unghiului dintre valențele atomului de carbon tetraedric (109°28′) și cea a unghiului dintre laturile unui hexagon regulat (120°), la închiderea

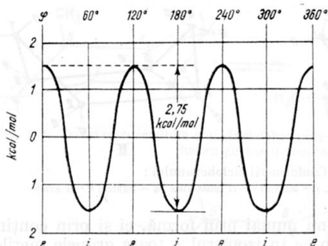


Fig. 151. Reprezentarea grafică a variației energiei potențiale în funcție de unghiul φ de rotație la molecula C_2H_4 :
e – conformație eclipsată ; *i* – conformație intercalată.

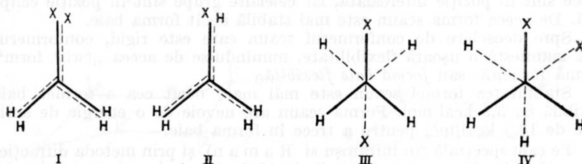


Fig. 152. Reprezentarea formelor eclipsate și a formelor intercalate la compuși de tipul XH_2C-CH_2X :
I – *sin*-eclipsat sau *sin*-paralel ; II – *anti*-eclipsat sau *anti*-oplic ; III – *anti*-intercalat sau *anti*-paralel ; IV – *sin*-intercalat sau *sin*-oblic.

unui ciclu hexaatomic ar trebui să existe o deformare, Δ, a unghiului dintre valențe :

$$\Delta = \frac{109°28' - 120°}{2} = -5°16'$$

Chimistul A d o l f v o n B a e y e r care elaborase în 1885 *teoria tensiunii în cicluri* n-a reușit să explice creșterea tensiunii la ciclurile cu mai mult de șase atomi, deoarece avea încă o concepție greșită despre structura ciclohexanului, potrivit căreia atomii acestuia ar fi coplanari.

H. S a c h s e a subliniat încă din 1894 că neconcordanța dintre teoria tensiunii în cicluri și faptele observate după elaborarea acestei teorii ar fi explicabilă, dacă s-ar admite că ciclohexanul și alți *ciclani* cu un număr superior de atomi de C au structuri tridimensionale. În acest

caz unghiurile de valență ale atomilor de C n-ar mai fi deviate de la valoarea normală de 109°28′, iar ciclurile respective n-ar mai prezenta tensiuni.

Ciclohexanul se prezintă în două forme izomere: *forma scaun*, I, și *forma baie*, II, în care toți atomii de carbon fac între ei unghiuri de 109°28′, iar inelul ciclohexanic este lipsit de tensiune (fig. 153). Acești

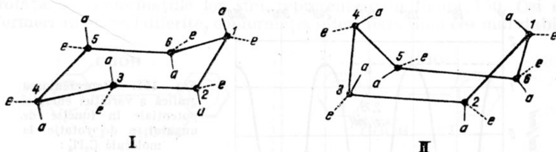


Fig. 153. Conformerii ciclohexanului:
I – forma scaun; II – forma baie; *e* – legături C–H ecuatoriale; *a* – legături C–H axiale.

izomeri se deosebesc între ei nu numai prin formă, ci și prin conținutul lor de energie. Astfel, în timp ce în izomerul I toate grupele metilenice sînt în poziție intercalată, în izomerul II numai două dintre grupele metilenice sînt în poziție intercalată, iar celelalte grupe sînt în poziție eclipsată. De aceea forma scaun este mai stabilă decît forma baie.

Spre deosebire de conformerul scaun care este rigid, conformerul baie manifestă o ușoară flexibilitate, numindu-se de aceea „twist form" (formă răsucită) sau *formă baie flexibilă*.

Stabilitatea formei scaun este mai mare decît cea a formei baie flexibilă cu 5,5 kcal/mol. Forma scaun are nevoie de o energie de activare de 10,5 kcal/mol pentru a trece în forma baie.

Pe cale spectrală (în infraroșu și R a m a n) și prin metoda difracției electronice O. H a x e l a dovedit în 1941 că marea majoritate a moleculelor ciclohexanului se prezintă la temperatura obișnuită în forma scaun. Cu ajutorul *analizei conformaționale* care se bazează în principal pe stabilirea poziției substituenților, pot fi explicate și prevăzute unele reacții ale conformerilor.

În ciclohexan dintre cele 12 legături C–H, 6 sînt *ecuatoriale e*, orientate paralel cu planul ce trece printre atomii de carbon ai ciclului, și 6 *axiale,a*, orientate paralel cu axa A^3 de *simetrie ternară* (trigonală), adică trei legături C–H sînt îndreptate în sus și trei în jos.

Figura 154 reprezintă reversibilitatea existentă între *metilciclohexanul* cu metil axial și metilciclohexanul cu metil ecuatorial, conformația cu metil ecuatorial fiind cu circa 1,7 kcal/mol mai stabilă decît cea axială. Deoarece energia de activare necesară acestei treceri este foarte mică, cei doi conformeri nu pot fi izolați unul de altul. Cu ajutorul metodei difracției electronilor O. H a x e l a dovedit în 1953 că în cazul derivaților monosubstituiți ai ciclohexanului există practic numai conformațiile cu substituenți ecuatoriali.

Derivații disubstituiți ai ciclohexanului există fiecare în două configurații *cis-trans* (fig. 155), conformația *a*, *e* a *cis*-1,2-*dimetilciclohexa-*

nului, precum și conformația *e*, *e* și conformația *a*, *a*, ale *trans*-1,2-*dimetilciclohexanului*. *Trans*-1,2-dimetilciclohexanul este mai stabil decît *cis*-1,2-dimetilciclohexanul.

Cis-decalina și *trans-decalina*. În timp ce conformerii derivaților monociclici ai ciclohexanului nu pot fi separați, deoarece se transformă unii în alții pînă la echilibru, conformerii derivaților biciclici se separă

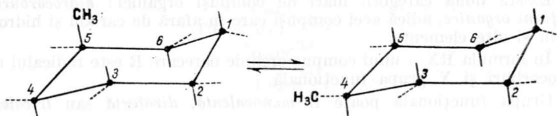


Fig. 154. Trecerea reversibilă a metilciclohexanului cu metil axial în metilciclohexan cu metil ecuatorial.

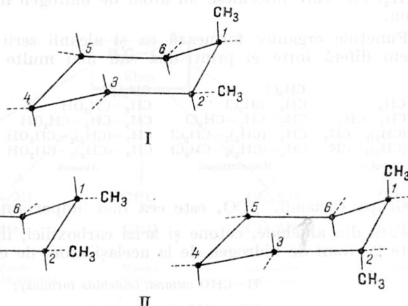


Fig. 155. *Cis*-1,2-dimetilciclohexan și *trans*-1,2-dimetilciclohexan :
I-*cis*-1,2,-dimetilciclohexan (conformația *a*, *e*) ; II-*trans*-1,2,-dimetilciclohexan (conformația *e*,*e* și *a*,*a*).

ușor ca, de exemplu, în cazul *decahidronaftalinei* care este cunoscută mai ales sub numele de *decalină*. Naftalina, $C_{10}H_8$, prin hidrogenare catalitică trece într-un amestec de *cis*- și *trans-decalină* (fig. 156) : ambele avînd conformația scaun. În *cis*-decalină ciclurile sînt unite printr-o

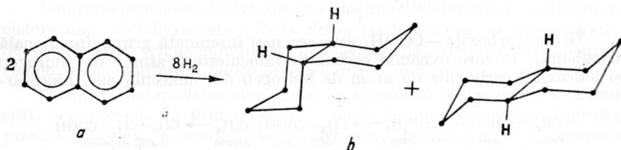


Fig. 156. *Cis*-decalina și *trans*-decalina :
a – naftalină ; *b* – *cis*-decalină ; *c*-*trans*-decalină.

legătură axială şi una ecuatorială, iar în *trans*-decalină prin două legături ecuatoriale. Izomerul *cis* al decalinei este mai puţin stabil decît izomerul *trans* cu 2,1 kcal/mol şi, de aceea, sub acţiunea catalitică a $AlCl_3$, are loc trecerea ireversibilă a *cis*-decalinei în *trans*-decalină.

Menţionăm că numeroşi compuşi policiclici ca, de exemplu, *steroizii* manifestă izomerii conformaţionale de tip decalinic.

Există două categorii mari de compuşi organici: *hidrocarburi* şi *funcţiuni organice*, adică acei compuşi care în afară de carbon şi hidrogen conţin şi alte elemente.

În formula RX a unui compus organic oarecare R este radicalul unei hidrocarburi şi X grupa funcţională.

Grupa funcţională poate fi *monovalentă*, *divalentă* sau *trivalentă*.

Cele mai importante grupe funcţionale monovalente sînt grupele *halogen* (—F, —Cl, —Br, —I), *hidroxilul* (HO—), grupa *amino* ($-NH_2$) etc. care înlocuiesc un atom de hidrogen de la acelaşi atom de carbon.

Funcţiile organice formează ca şi alcanii serii omoloage, ai căror termeni diferă între ei printr-una sau mai multe grupări metilenice:

CH_4	CH_3Cl	CH_3OH	CH_3NH_2
CH_3-CH_3	CH_3-CH_2Cl	CH_3-CH_2OH	$CH_3-CH_2NH_2$
$CH_3-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH_2Cl$	$CH_3-CH_2-CH_2OH$	$CH_3-CH_2-CH_2NH_2$
$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_2-CH_2Cl$	$CH_3-(CH_2)_2-CH_2OH$	$CH_3-(CH_2)_2-CH_2NH_2$
$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2Cl$	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2OH$	$CH_3-(CH_2)_3-CH_2NH_2$
Alcani	Monocloralcani	Alcanoli	Aminoalcani

Grupa carbonil, $>CO$, este cea mai importantă grupă funcţională divalentă din aldehide, cetone şi acizi carboxilici, în care oxigenul înlocuieşte 2 atomi de hidrogen de la acelaşi atom de carbon:

$H-CHO$ *metanal* (aldehida formică);

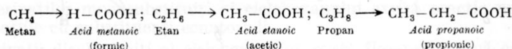
CH_3-CHO *etanal* (aldehida acetică);

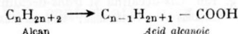
CH_3-CH_2-CHO *propanal* (aldehida propionică);

$(CH_3)(CH_3)>CO$ *propanona* (dimetilcetonă, acetonă);

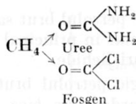
$(CH_3)(C_2H_5)>CO$ *butanona* (metilet-cetonă)

Grupa carboxil, —COOH, este cea mai însemnată grupă funcţională trivalentă, în care oxigenul carbonilic înlocuieşte 2 atomi de hidrogen şi hidroxilul carboxilic un atom de hidrogen din molecula unei hidrocarburi:

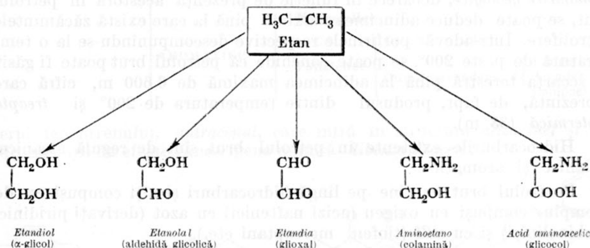




Unii compuși organici ca, de exemplu, *ureea* și *diclorura de carbonil*, numită și *fosgen* (gr. *phos*, *photos*, lumină + gr. *gennan*, a produce), derivă formal din CH_4 prin înlocuirea tuturor atomilor de hidrogen prin grupele funcționale corespunzătoare :



În alte hidrocarburi doi sau mai mulți atomi de hidrogen sînt înlocuiți prin grupe funcționale identice sau diferite :



Funcțiunile organice, derivînd de la metan și alți alcani, pot fi denumite compuși *aciclici* sau *alifatici* (de la grecescul *aloifi* care înseamnă grăsime).

Pe lîngă aceștia există însă și compuși *ciclici* care sînt de două feluri : *izociclici* în care ciclurile sînt formate numai din atomi de carbon și *heterociclici* în care pe lîngă atomi de carbon intră și atomi ai altor elemente.

Compușii izociclici derivă de la *cicloalcani* (ciclopropan, ciclobutan, ciclopentan, ciclohexan etc.), de la *ciclene* (ciclopentenă, ciclohexenă etc.) de la *cicladiene* (ciclopentadienă, ciclohexadienă), de la *arene* (benzen, toluen, xilen, naftalină, antracen, fenantren etc.).

Compușii heterociclici derivă de la *heterocicli pentaatomici și heterocicli hexaatomici*. În prima *categorie* intră compuși *furanici*, *tiofenici*, *pirolici*, *tiazolici*, *pirazolici*, *imidazolici* etc., iar din ultima *categorie* fac parte *compușii piranici*, *piridinici*, *piridazinici*, *pirimidinici*, *pirazinici* etc.

15

PETROLUL BRUT ȘI HIDROCARBURILE

Din punct de vedere chimic petrolul brut sau țițeiul este un material natural, extrem de complex, format în principal din hidrocarburi gazoase și solide dizolvate în hidrocarburi lichide.

Din punct de vedere geologic petrolul brut este o rocă sedimentară, *caustobiolitică* (gr. *haustos*, care arde, + gr. *bios*, viață + gr. *lithos*, piatră).

După identificarea în petrolul brut a unor substanțe numite *fitoporfirine* și *zooporfirine* care iau naștere prin degradarea clorofilei și respectiv a hemoglobinei, s-a ajuns la concluzia că țițeiul are o origine mixtă, vegetală și animală. Fito- și zooporfirinele se mai numesc în sens figurat *termometre geologice*, deoarece în funcție de prezența acestora în petrolul brut, se poate deduce adîncimea maximă pînă la care există zăcămintele petrolifere. Într-adevăr porfirinele respective descompunîndu-se la o temperatură de peste 200°, se poate conchide că petrolul brut poate fi găsit în scoarța terestră pînă la adîncimea maximă de 6 600 m, cifră care reprezintă, de fapt, produsul dintre temperatura de 200° și *treapta geotermică* (33 m).

Hidrocarburile existente în petrolul brut sînt de regulă alcanice, ciclanice și aromatice.

Pentrolul brut conține pe lîngă hidrocarburi și alți compuși ca, de exemplu, compuși cu oxigen (acizi naftenici) cu azot (derivați piridinici și chinolinici) și cu sulf (tiofen, mercaptani etc.).

Ramura industriei chimice în care sînt prelucrate produsele petroliere se numește *petrochimie*. Valoarea petrolului folosit în trecut numai drept combustibil a crescut prin chimizare de zeci de ori. Astfel, la transformarea petrolului brut, de exemplu, în fibre și fire sintetice valoarea unei tone de țiței crește prin prelucrare de aproape o sută de ori.

Cele mai însemnate întreprinderi petrochimice din țara noastră sînt: *Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice* din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej, *Combinatul chimic* de la Borzești, *Uzina de fibre și fire sintetice* de la Săvinești, *Combinatul petrochimic* de la Brazi etc.

Clasificarea hidrocarburilor este cuprinsă în tabela 44.

Din punct de vedere biologic cele mai importante hidrocarburi sînt: alcadiena numită *izopren*, C_5H_8, *terpenoidele* care au aceeași formulă brută C_5H_8 ca, de exemplu, *monoterpenoidele*, $C_{10}H_{16}$, *sesquiterpenoidele*, $C_{15}H_{24}$, *diterpenoidele*, $C_{20}H_{32}$ și *triterpenoidele*, $C_{30}H_{48}$, polienele numite *hidrocarburi carotenoidice*, $C_{40}H_{56}$, *fenantrenul*, $C_{14}H_{10}$, care intră în structura unor substanțe biologic active, cum sînt, *steroizii* și izo-

Tabela 44

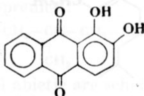
Clasificarea hidrocarburilor

HIDROCARBURI	SATURATE	**Alcani** (parafine) C_nH_{2n+2}		
		Ciclani (cicloparafine) C_nH_{n2}		
	NESATURATE	**Alchene**	Cu o legătură (olefine) C_nH_{2n}	Conjugate
			Cu două legături duble (alcadiene, diolefine)	Cumulate
			Cu mai multe legături duble (poliene)	Disjuncte (Izolate)
		Ciclene	Cu o legătură dublă	
			Cu două legături duble (cicladiene)	
		Alchine (acetilenice) C_nH_{2n-2}		
	AROMATICE	**Monociclice**		
		Policiclice	Cu cicluri izolate	
			Cu cicluri condensate	Liniar
				Angular
				Compact

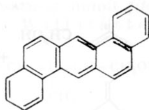
merul fenantrenului, *antracenul*, care intră în structura *alizarinei* şi a hidrocarburii cu efecte cancerigene numită *dibenzantracen* :


Fenantren

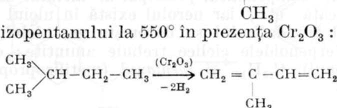

Antracen



Alizarină


Diabenzantracen

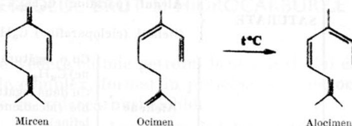
Izoprenul sau 2-metilbutadiena, $CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2$, se obţine prin dehidrogenarea izopentanului la 550° în prezenţa Cr_2O_3 :



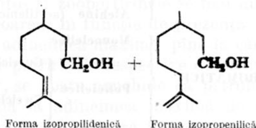
15.1. TERPENOIDE

În acest grup intră monoterpenoidele şi sesquiterpenoidele din uleiurile vegetale volatile, precum şi diterpenoidele şi triterpenoidele din gume şi din răşinile vegetale nevolatile.

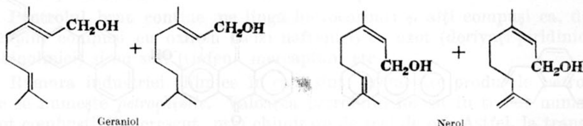
Monoterpenoidele sînt *aciclice* și *ciclice*. Dintre monoterpenoidele aciclice trebuie amintite hidrocarburile cu 3 duble legături: *mircenul* și *ocimenul* care, prin încălzire, trece în izomerul său numit *alocimen*:



Din grupul monoterpenoidelor aciclice fac parte și unii alcooli și aldehide cu o singură legătură dublă, cum sint: (+) *citronelolul* din uleiul de trandafir, alcoolul respectiv fiind un amestec format din doi izomeri, foarte greu izolabili:



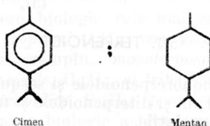
Geraniolul și nerolul sînt izomeri *cis-trans*, fiecare dintre ei fiind un amestec format dintr-o formă izopropilidenică și una izopropenilică:



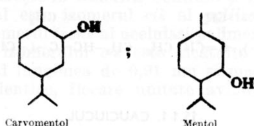
iar aldehidele corespunzătoare se numesc *geranial* sau *citral-a* și *neral* sau *citral-b*.

Geraniolul este componentul principal al uleiului de trandafir, de citronela, de mușcată etc., iar nerolul există în uleiul de neroli și de bergamot. Mirosul trandafirului se datorește geraniolului și nerolului.

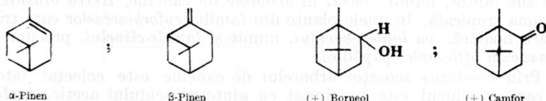
Dintre monoterpenoidele ciclice trebuie amintite: *cimenul* (metil-paraizopropilbenzenul), $C_{10}H_{14}$, și *mentanul* (metilizopropilciclohexanul), $C_{10}H_{20}$:



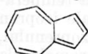
De la mentan provin ciclolii izomeri, *carvomentolul* şi *mentolul*, $C_{10}H_{20}O$:



În grupul monoterpenoidelor biciclice intră: *α-pinenul* şi *β-pinenul* din uleiul de terebentină; (+) *borneolul* (camforul de Borneo) şi (+) *camforul* (din Cinnamomum camphora).

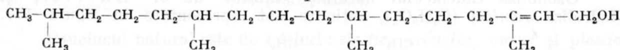


Din grupul sesquiterpenoidelor ciclice trebuie amintită *azulena*, $C_{10}H_8$, hidrocarbură biciclică, izomeră cu naftalina, care conţine tot 5 duble legături:

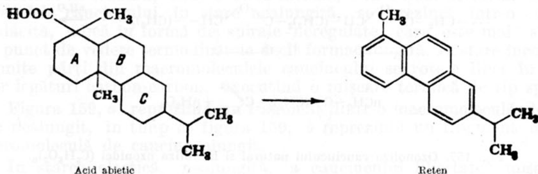


cristalizează în foiţe albastre-violete (p.t. 98°) şi are un miros asemănător naftalinei.

Dintre diterpenoide trebuie amintiţi alcoolul nesaturat numit *fitol* şi *acidul abietic*. Fitolul, $C_{20}H_{39}OH$, descoperit de R. Willstätter în 1908 este format din 4 resturi izoprenice:



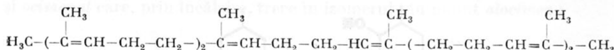
şi există ca ester în clorofilă. Acidul abietic are schelet fenantrenic şi prin dehidrogenare cu S sau cu Pd pe cărbune trece în arena numită *reten* (1-metil-7-izopropilfenantren):



Acidul abietic se extrage din *colofoniu* (sacîz) şi se obţine şi pe cale sintetică.

Dintre triterpenoide cea mai însemnată este hidrocarbura numită *squalen*, $C_{30}H_{50}$, care este o substanţă absolut necesară în biosinteza stero-

lilor și de aceea se află în toate organismele vii. Molecula sa este formată din două jumătăți identice, simetrice :



$$H_3C-(-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-)_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-HC=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-(-CH_2-CH_2-CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-)_2-CH_3$$

15.1.1. CAUCIUCUL

15.1.1.1. Cauciucul natural

Are aceeași formulă brută C_5H_8 ca și izoprenul și se află sub forma unui suc lăptos, numit *latex*, în arborele de cauciuc, *Hevea brasiliensis*, din zona tropicală, în unele plante din familia *euforbiaceaelor* care trăiesc în țara noastră, ca *laptele-cucului*, numit și *laptele-cîinelui*, precum și în *Taraxacum officinale* (păpădie).

Prin crestarea scoarței arborelui de cauciuc este colectat latexul, din care cauciucul este precipitat cu ajutorul acidului acetic. Astfel se obține o masă albă, translucidă, numită *crep*.

Cauciucul natural este o hidrocarbură macromoleculară cu formula $(C_5H_8)_n$, în care n (gradul de polimerizare) este de 1 000—5 000. Structura cauciucului natural a putut fi dedusă prin distilarea acestuia la temperaturi de peste 300°. G. Williams a obținut pe această cale izopren încă din 1860. Cauciucul natural este, așadar, un polimer al izoprenului, numit de obicei *poliizopren*. În fiecare rest izoprenic din macromolecula cauciucului natural există o legătură dublă care poate fi identificată prin bromurare, cînd rezultă un *dibromderivat de adiție*, $(C_5H_8Br_2)_n$.

Ozonoliza cauciucului natural, realizată de C. Harries, și hidroliza *ozonidei* $(C_5H_8O_3)_n$ obținute sînt reprezentate în figura 157.

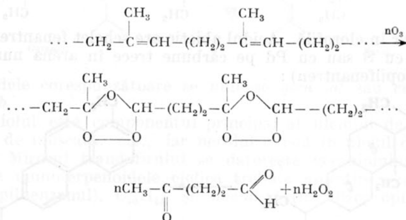


Fig. 157. Ozonoliza cauciucului natural și hidroliza ozonidei $(C_5H_8O_3)_n$.

Prin hidroliza ozonidei respective se formează *aldehida acidului levulic* (γ-cetovalerianic) și apă oxigenată, H_2O_2.

Gutaperca și *balata* sînt cauciucuri naturale, avînd aceeași structură poliizoprenică : prima obținîndu-se din coaja și frunzele unor plante din

familia *sapotaceaelor* care cresc în Indonezia și ultima dintr-o plantă din aceeași familie care crește în America Centrală și America latină. În timp ce cauciucul natural este izomerul *cis* al *poliizoprenului*, gutaperca și balata reprezintă izomerul *trans* al aceluiași polimer (fig. 158).

Macromolecula izomerului *cis* este alcătuită din unități identice, fiecare unitate avînd lungimea de 0,91 nm și macromolecula izomerului *trans* din unități identice, fiecare unitate avînd lungimea de 0,5 nm.

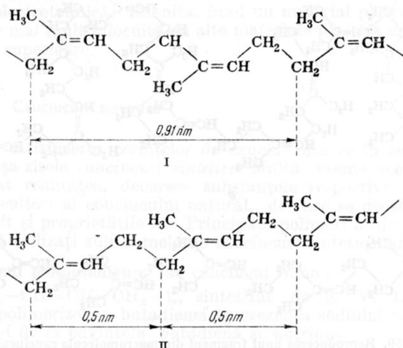


Fig. 158. Reprezentarea structurilor *cis*, I, și *trans*, II, ale poliizoprenului.

Cauciucul natural este de 4 feluri : *elastic*, *cristalin*, *amorf* și *plastic*.

În stare elastică (normală) cauciucul se alungește cu 800 % sub influența unor tracțiuni slabe, revenind la dimensiunile inițiale după încetarea tracțiunii. Deoarece lucrul mecanic efectuat în vederea alungirii se transformă în căldură, cauciucul se încălzește în cursul acesteia. Macromoleculele cauciucului, în stare nealungită, se prezintă într-o formă încolăcită, adică în formă de spirale neregulate, care este mai stabilă din punct de vedere termodinamic decît forma alungită. În stare încolăcită anumite părți din macromoleculele cauciucului se rotesc liber în jurul unor legături carbon-carbon, executînd o mișcare termică de tip special.

Figura 159, *a* reprezintă un fragment dintr-o macromoleculă de cauciuc nealungit, în timp ce figura 159, *b* reprezintă un fragment dintr-o macromoleculă de cauciuc alungit.

În starea elastică, nealungită, a cauciucului libertatea mișcărilor termice ale segmentelor și entropia sînt maxime. În starea alungită se formează spectrul de raze X, macromoleculele tind spre o formă mai ordonată, de probabilitate termodinamică mai mică. Deci entropia formei alungite a cauciucului este mai mică decît a celei nealungite, deși energia internă rămîne aceeași.

Cauciucul cristalizat (înghețat) și cel amorf se caracterizează prin imobilitatea macromoleculelor acestui polimer, analoagă celei din cristale și respectiv din sticle.

Cauciucul cristalizat se mai numește „înghețat" și se obține de obicei prin răcirea lentă a cauciucului elastic la o temperatură sub 10°. Cu ajutorul razelor X cauciucul cristalizat formează un spectru de raze X,

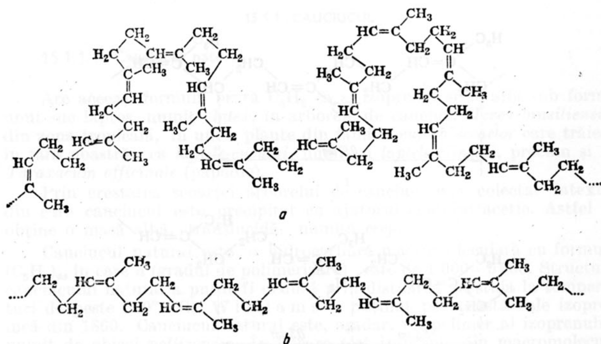


Fig. 159. Reproducerea unui fragment din macromolecula cauciucului; *a* — nealungit și *b* — alungit.

ceea ce dovedește cel puțin de-a lungul unor segmente paralelismul macromoleculelor sale.

Cauciucul amorf este dur, rezultă din cel elastic prin răcire bruscă la temperatură joasă și nu prezintă un spectru de raze X.

Ca orice compus macromolecular filiform, cauciucul se comportă ca o substanță plastică, adică fiind întins peste o anumită limită, nu revine la forma și dimensiunile inițiale. Trecerea de la starea elastică la cea plastică este continuă. Plasticitatea cauciucului crește cu temperatura.

Prin *vulcanizarea* cauciucului se înțelege amestecarea lui cu circa 1% sulf și încălzirea la 130—145°. În cursul vulcanizării sulful interacționează cu macromoleculele cauciucului care se unesc între ele din loc în loc prin intermediul unor legături covalente, datorită atomilor de sulf, acest element avînd funcțiunea unui *tioeter*, $>C-S-C<$. Prin vulcanizare cauciucul își menține elasticitatea neschimbată dar plasticitatea sa dispare. Altfel spus obiectele de cauciuc vulcanizat își modifică forma sub acțiunea unor forțe exterioare și revin la forma lor inițială după îndepărtarea acestor forțe.

Prin vulcanizarea cauciucului cu 32% sulf se obține *ebonita* care este un produs negru și lipsit total de elasticitate, deoarece conține un mare

număr de punţi de sulf între lanţurile macromoleculare. Într-adevăr, în timp ce cauciucul vulcanizat cu 1% sulf conţine un atom de sulf la 30 de resturi izoprenice, ebonita amintită mai sus conţine cîte un atom de sulf pentru fiecare rest izoprenic în parte şi de aceea are formula $(C_5H_8\ S)_n$.

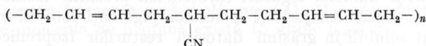
Ebonita este un material plastic, rezistent la acţiunea acizilor şi solvenţilor, care se întrebuinţează ca înlocuitor al aliajelor anticorosive. Se utilizează, de asemenea, la confecţionarea agitatoarelor, ventilelor şi pompelor. Fiind rea conducătoare de electricitate se foloseşte ca material izolant în electrotehnică. Ebonita, fiind un material plastic scump, este din ce în ce mai mult înlocuită cu alte materiale plastice mult mai ieftine cu calităţi superioare.

15.1.1.2. Cauciucuri sintetice

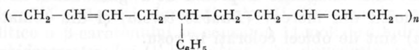
Pentru satisfacerea cerinţelor de cauciuc din ce în ce mai mari s-a recurs la aşa-zisele *cauciucuri sintetice*. Multă vreme această denumire n-a reflectat realitatea, deoarece substanţele respective erau, de fapt, numai înlocuitori ai cauciucului natural, de care se deosebeau atît prin structura cît şi proprietăţile lor. Principalii polimeri obţinuţi prin sinteză care au fost utilizaţi sub numele de cauciucuri sintetice sînt:

Cauciucul polibutadienic sau cauciucul Buna : $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n$, sintetizat de S. V. Lebedev în 1932 prin polimerizarea butadienei în prezenţa sodiului metalic, numele provenindu-i de la cuvintele *bu*tadienă şi *na*trium.

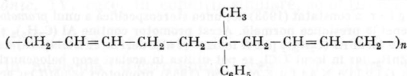
Butadiena prin *copolimerizare* în emulsie cu *acrilonitril* (nitril al acidului acrilic sau cianură de vinil) $CH_2=CH-CN$ formează ceea ce se numeşte *cauciuc acrilonitrilic, cauciuc Buna N, SKN* sau *Perbunan*:



Butadiena prin copolimerizare cu *stirenul* (vinilbenzenul) $CH_2=CH-C_6H_5$ formează *cauciuc stirenic*, numit şi *cauciuc Buna S, SK* (Soviet-Kauciuc) sau cauciuc *GRS* (fabricat în S.U.A.) :



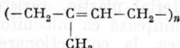
Butadiena prin copolimerizare cu *α-metilstirenul* $CH_2=C(CH_3)-C_6H_5$ dă *cauciucul butadien-α-metilstirenic* :



raportul dintre copolimeri fiind de 30% α-metilstiren şi 70% butadienă.

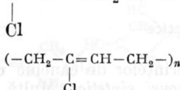
Acest cauciuc se obţine sub numele de *Carom* (cauciuc românesc) la *Combinatul de cauciuc* din Oraşul G h. G h e o r g h i u-D e j.

Cauciucul poliizoprenic rezultă prin polimerizarea izoprenului în emulsie, avînd formula structurală :



Se deosebeşte de cauciucul natural *cis*-poliizoprenic prin structura şi proprietăţile sale fizico-mecanice inferioare.

Cauciucul policloroprenic, numit şi *neopren*, se obţine prin polimerizarea *cloroprenului* $CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ în emulsie, avînd formula structurală :



În ultima perioadă a fost obţinut cauciucul sintetic *cis*-poliizoprenic, identic cu cel natural, prin polimerizarea *stereospecifică* datorită catalizatorilor Z i e g l e r-N a t t a[1].

15.1.2. CAROTENOIZI

Carotenoizii sînt substanţe cristalizate cu caracter polienic care conţin în principal opt resturi izoprenice. Aceste substanţe există sub formă de pigmenţi a căror culoare variază de la galben la portocaliu şi de la roşu la violet, deoarece absorb razele albastre şi ultraviolete din spectrul solar. Datorită dublelor legături carotenoizii prezintă izomerie *cis-trans* şi configuraţia marii majorităţi a acestor pigmenţi este *all-trans*. Carotenoizii sînt solubili în grăsimi datorită resturilor izoprenice existente în molecula lor. Fiind coloraţi şi solubili în grăsimi, carotenoizii se mai numesc substanţe *lipocrome*.

Toate plantele sintetizează carotenoizi în afară de cele parazite şi saprofite, de unde animalele îi preiau de-a gata odată cu hrana.

Carotenoizii din morcov (*Daucus carota*) şi din tomate (*Solanum lycopersicum*) sînt de obicei coloraţi în roşu.

În grupul carotenoizilor intră: *hidrocarburi carotenoidice* cu formula moleculară $C_{40}H_{56}$ şi derivaţi oxigenaţi ai carotenoizilor, ca de exemplu, *xantofilele* care au o culoare galbenă (gr. *xantos*, galben).

---

[2] K. Z i e g l e r a constatat (1953) acţiunea stereospecifică a unui *promotor* care determină polimerizarea etenei la presiunea normală. Acest promotor conţine $Al(C_2H_5)_3$ şi $TiCl_4$ dizolvate în benzină grea. În locul $Al(C_2H_5)_3$ pot fi folosiţi şi alţi derivaţi alchilaţi ca, de exemplu, LiR, BeR_2, MgR_2 şi ZnR_2, iar în locul $TiCl_4$ se pot utiliza în acelaşi scop halogenuri de Zr, V şi Cr. Chimistul italian G i u l i o N a t t a a preparat (1955) promotori *solubili* cu acţiune stereospecifică în procesul polimerizării, plecînd de la promotorii Z i e g l e r şi $TiCl_3$. Avîndu-se în vedere cele amintite mai sus, ne putem da seama de ce aceşti catalizatori se numesc Z i e g l e r-N a t t a.

15.1.2.1. Hidrocarburi carotenoidice

15.1.2.1.1. **Licopina.** Licopina, $C_{40}H_{56}$, există ca pigment roșu în tomate și în fructele a peste 70 de specii vegetale, precum și în unele materiale animale ca, de exemplu, în unt și în serul sanguin. Deoarece în hidrogenarea catalitică a unui mol de licopină se consumă 13 moli de

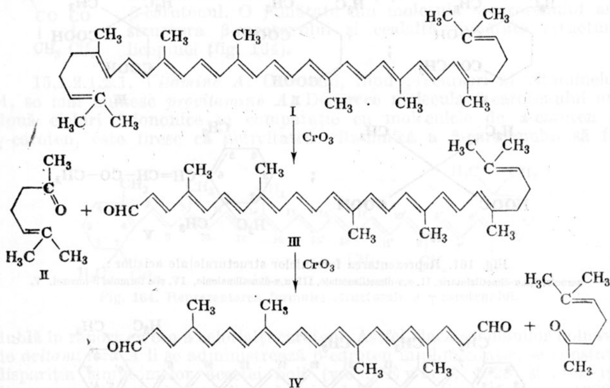


Fig. 160. Reprezentarea formulelor structurale ale licopinei, I, metilheptenonei, II, licopinalului, III și bixindialdehidei, IV.

dihidrogen pentru formarea *perhidrolicopinei* $C_{40}H_{82}$, acest fapt dovedește că în fiecare moleculă de licopină există 13 duble legături.

Figura 160 reprezintă formula structurală a licopinei, I, oxidarea ei în prezența CrO_3 la *metilheptenonă*, II, și *licopinal*, III, precum și oxidarea licopinalului la *bixindialdehidă*, IV, și metilheptenonă.

15.1.2.1.2. **β-Carotenul.** β-Carotenul, $C_{40}H_{56}$, există în *cloroplaste* alături de clorofilă și de alți pigmenți colorați. Deoarece în cursul hidrogenării catalitice a β-carotenului se consumă 11 moli de dihidrogen pentru formarea *perhidrocarotenului* $C_{40}H_{78}$, acest fapt dovedește existența a 11 legături duble în molecula β-carotenului (L. Zechmeister, 1928).

Prin degradarea oxidativă a β-carotenului în prezența O_3 și $KMnO_4$ rezultă acizii: *geronic*, I, *α,α-dimetilglutaric*, II, *α,α-dimetilsuccinic*, III, și *dimetilmalonic*, IV, care, în condiții similare, se obțin din *β-iononă*, V, (fig. 161).

Formula structurală a β-carotenului este reprezentată în figura 162.

Așadar, în molecula β-carotenului există o catenă alcătuită din patru resturi izoprenice, avînd la extremitățile ei cîte un ciclu β-iononic (P. Karrer, 1931). Sursele cele mai bogate în β-caroten sînt frunzele

verzi ale plantelor (ceapă verde, salată, spanac etc.), morcovi, tomate, lapte, gălbenuş de ou, icre, untură de peşte etc.

R. Kuhn şi P. Karrer au izolat (1931) pe cale cromatografică din carotenul brut, în mod independent unul de altul, α-carotenul, $C_{40}H_{56}$ (fig. 163)

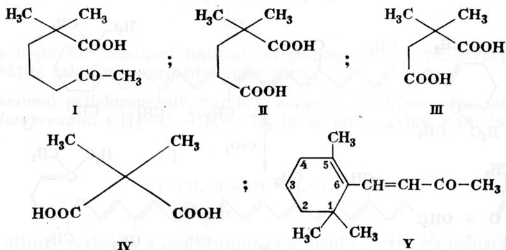


Fig. 161. Reprezentarea formulelor structurale ale acizilor: geronic, I, α,α-dimetilglutaric, II, α,α-dimetilsuccinic, III, α,α-dimetilmalonic, IV, şi a formulei β-iononei, V.

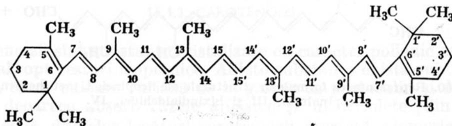


Fig. 162. Reprezentarea formulei structurale a β-carotenului.

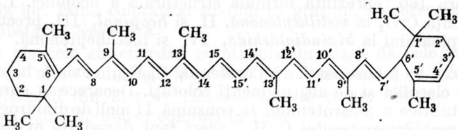
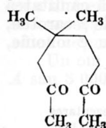


Fig. 163. Reprezentarea formulei structurale a α carotenului.

Unul dintre cele două cicluri terminale este α-iononic. Prin hidrogenare catalitică s-a dovedit că α-carotenul conţine tot 11 legături duble, dintre care cea din ciclul α-iononic nu este conjugată faţă de celelalte. De aceea, în comparaţie cu banda de absorbţie a β-carotenului în U. V., cea a α-carotenului este deplasată cu 12 nm spre lungimi de undă mai mici. În timp ce molecula β-carotenului este simetrică, cea a α-carotenului manifestă asimetrie, deci şi activitate optică, datorită unui atom de

carbon asimetric. Prin ozonizare α-carotenul formează pe lîngă acid geronic (v. fig. 161. *I*) şi *acid izogeronic*:



α-Carotenul prin încălzire la 100—110° cu C_2H_5ONa trece în β-caroten.

γ-*Carotenul*, $C_{40}H_{56}$, a fost izolat pe cale cromatografică din carotenul brut. Însoţeşte în cantităţi foarte mici β-carotenul. O jumătate din molecula γ-carotenului are structura β-carotenului şi cealaltă jumătate structura licopinei (fig. 164).

15.1.2.1.2.1. *Vitamine A*. Carotenii, fiind precursori ai vitaminelor *A*, se mai numesc *provitamine A*. Deoarece molecula β-carotenului are două cicluri β-iononice în comparaţie cu moleculele de α-caroten şi γ-caroten, este firesc ca activitatea vitaminică a β-carotenului să fie

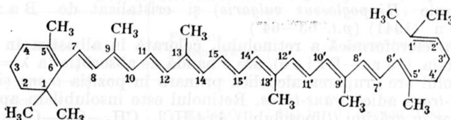


Fig. 164. Reprezentarea formulei structurale a γ carotenului.

dublă în raport cu cea a celorlalţi caroteni. Astfel, dacă şobolanilor bolnavă de *avitaminoză A* li se administrează β-caroten în alimentaţie, se constata dispariţia simptomelor acestei boli (v o n E u l e r, 1928) şi prezenţi din nou a vitaminei *A* în ficatul animalelor respective (M o o r e, 1930). β-Carotenul se transformă sub acţiunea *carotenazei* în vitamină A_1, numită

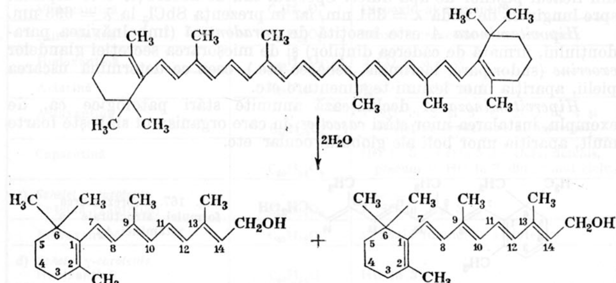


Fig. 165. Transformarea β carotenului în vitamina A_1.

şi *retinol* sau *axeroftol*. Această vitamină este un alcool primar, nesaturat, cu cinci duble legături conjugate, avînd formula moleculară $C_{20}H_{29}OH$.

Reacţia probabilă prin care β-carotenul se transformă prin hidroliză enzimatică în retinol este reprezentată în figura 165.

Pentru a se constata dispariția simptomelor la șobolanii bolnavi de avitaminoză *A*, pot fi administrați în alimentația acestora și alți caroteni ca, de exemplu, α-caroten sau γ-caroten. În aceste cazuri însă cantitatea de caroteni administrată trebuie să fie dublă în raport cu cea de β-caroten, ca dovadă că α- și γ-carotenul au doar cîte un singur ciclu β-iononic, formator de retinol.

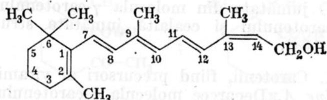


Fig. 166. Reprezentarea formulei structurale a neo-vitaminei *A*.

Retinolul a fost izolat sub formă de ulei galben de P. Karrer (1931) din porțiunea nesaponificabilă a uleiului extras din ficatul unui pește oceanic (*Hippoglossus vulgaris*) și cristalizat de Baxter și Robeson (1941) (*p.t.* 63–64°)

Soluția cloroformică a retinolului, colorată în albastru în prezența $SbCl_3$ (reacția Carr–Price), are o bandă de absorbție la λ = 620 nm.

Retinolul are gruparea alcoolică primară în poziția *trans* și o configurație *all-trans* adică *trans-trans*. Retinolul este insolubil în apă, dar se dizolvă ușor în grăsimi ((liposolubil), în $CHCl_3$, $CH_3-CO-CH_3$, CH_3OH, C_2H_5OH și C_6H_6.

Neovitamina A, $C_{20}H_{29}OH$, are gruparea alcoolică primară în poziția *cis* și o configurație *trans-cis* (fig. 166).

Vitamina A₂, *dehidroretinolul* sau *dehidroaxeroftolul*, (fig. 167), $C_{20}H_{27}OH$, are o dublă legătură în plus în ciclul β-iononic în pozițiile 3, 4. Această vitamină s-a identificat pe cale spectrală în uleiul izolat din ficatul peștilor de apă dulce. Spectrul său de absorbție este deplasat spre lungimea de undă λ = 351 nm, iar în prezența $SbCl_3$ la λ = 693 nm.

Hipovitaminoza A este însoțită de *paradontoză* (îmbolnăvirea paradonțiului, urmată de căderea dinților) și de micșorarea secreției glandelor *exocrine* (sudoripare, lacrimale, sebacee etc.), ceea ce determină uscarea pielii, apariția unor leziuni tegumentare etc.

Hipervitaminoza A declanșează anumite stări patologice ca, de exemplu, instalarea unor stări *cașectice*, în care organismul slăbește foarte mult, apariția unor boli ale globului ocular etc.

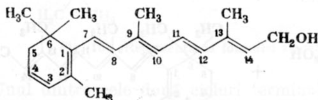


Fig. 167. Reprezentarea formulei structurale a vitaminei A_2.

Avitaminoza A se caracterizează inițial prin micșorarea adaptabilității ochiului la lumina crepusculară. Acest simptom se numește *hemeralopie* (orbul găinilor) și poate fi vindecat, administrîndu-li-se bolnavilor alimente bogate în caroteni.

Cînd avitaminoza *A* este mai veche, apare boala numită *xeromă* (xeroftalmie) (gr. *xeros*, uscat + gr. *ophtalmos*, ochiu), în care conjunctiva

şi corneea se usucă, după care se produce foarte repede orbirea bolnavului respectiv.

Keratomalacia (gr. *kera, keratos*, cornee, corn + gr. *malakia*, înmuiere) este al treilea aspect al avitaminozei *A* într-un stadiu mai dezvoltat. Se mai numeşte şi *keratită xerotică* şi înseamnă „topirea purulentă" a corneei, adică sclerozarea şi necrozarea acesteia.

Un om sănătos, de 70 kg, are nevoie zilnic de 1 500 *U.I.*[1] de vitamină *A* sau 3 000 *U.I.* de β-caroten.

15.1.2.2. Carotenoizi cu oxigen

Principalii carotenoizi cu oxigen sînt incluşi în tabela 45.

Tabela 45

Principalii carotenoizi cu oxigen

Substanţa	Formula moleculară	Grupe funcţionale
a) Schelet licopinic		
Licoxantină	$C_{40}H_{56}O$	HO în 3 (monohidroxilicopină)
Licofilă	$C_{40}H_{56}O_2$	2 HO în 3 şi 3′ (dihidroxilicopină)
b) Schelet β-carotenic		
Criptoxantină	$C_{40}H_{56}O$	HO în 3 (monohidroxi-β-caroten)
Zeaxantină	$C_{40}N_{56}O_2$	2 HO în 3 şi 3′ (dihidroxi-β-caroten)
Anteraxantină	$C_{40}H_{56}O_3$	Epoxid al zeaxantinei
Violaxantină	$C_{40}H_{56}O_4$	Diepoxid al zeaxantinei
Auroxantină	$C_{40}H_{56}O_4$	Dioxid furanoidic al zeaxantinei;
Rodoxantină	$C_{40}H_{50}O_2$	2 CO în 3 şi 3′
Astacină	$C_{40}H_{48}O_4$	4 CO în 3,4,3′ şi 4′
Astaxantină	$C_{40}H_{52}O_4$	2 HO în 3 şi 3′ şi 2CO în 4 şi 4′ (tetrahidroderivat al astacinei).
Capsantină	$C_{40}H_{58}O_3$	HO în 3 şi CO în 5 din ciclul deschis, precum şi HO în 3′ din primul ciclu.
c) Schelet α-carotenic		
Luteină (xantofilă)	$C_{40}H_{56}O_2$	2 HO în 3 şi 3′
Flavoxantină	$C_{40}H_{56}O_3$	Monoxid furanoidic al luteinei
d) Schelet γ-carotenic		
Rubixantină	$C_{40}H_{56}O$	HO în 3

[1] *U.I.* (unitatea internaţională) de vitamină *A* reprezintă 0,344 μg acetat de vitamină *A*, 0,300 μg retinol sau 0,600 μg β-caroten. Cînd cantitatea de β-caroten depăşeşte raţia amintită, apare *carotenodermia*, adică pigmentarea gălbuie-roşiatică a tegumentelor, mai ales palmare şi plantare. Carotenodermia numită şi *xantoză* este însoţită de *carotenemie*.

Criptoxantina, *3-hidroxi-β-carotenul*, $C_{40}H_{56}O$, există în ardei, *Carica papaya*, *Physalis*, precum și în materiale de origine animală ca, de exemplu, în unt.

Zeaxantina, *3,3'-dihidroxi-β-carotenul*, $C_{40}H_{56}O_2$, a fost izolat de P. Karrer (1929) din *Zea maïs* (porumb).

În interacțiunea cu *acidul monoperftalic* a unui carotenoid cu oxigen, ca de exemplu, a zeaxantinei, una sau două legături duble ale acesteia se oxidează în grupe *epoxi* (reacția N. N. Prilejaev, 1909):



În prezența urmelor de HCl *epoxizii* formați se izomerizează în structură furanoidică (reacția P. Karrer, 1945) (fig. 168).

Dintre epoxizi amintim: *epoxidul* zeaxantinei care se numește *anteraxantină*, $C_{40}H_{56}O_3$, existentă în plantele de *Lilium tigrinum*, și *diepoxidul* aceluiași carotenoid cu oxigen care este numit *violaxantină*, $C_{40}H_{56}O_4$, prezentă în *Viola tricolor* (panseluța galbenă).

Flavoxantina, $C_{40}H_{56}O_3$, este monoxidul furanoidic al *luteinei* și se află în plantele de *Antirrhinum majus* (gura-leului) și de *Ranunculus acu* (piciorul-cocoșului), iar *auroxantina*, $C_{40}H_{56}O_4$, este dioxidul furanoidic al zeaxantinei și există în *Viola tricolor*, fiind izomeră cu violaxantina.

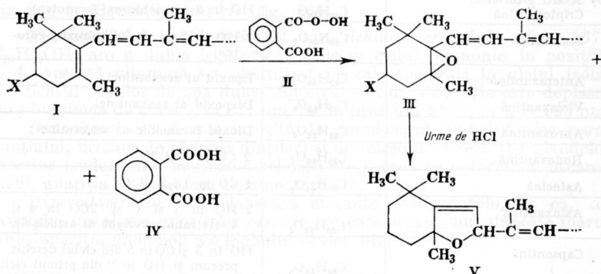


Fig. 168. Reprezentarea transformării unui carotenoid cu oxigen în epoxid și a izomerizării acestuia într-un oxid furanoid:

I – carotenoid cu oxigen in care X este H sau HO; II – acid monoperftalic; III – epoxid al carotenoidului respectiv; IV – acid ftalic; V – oxid furanoidic al carotenoidului respectiv.

Rodoxantina, *3,3'-diceto-β-carotenul* $C_{40}H_{50}O_2$, se află în unele conifere și în frunzele de *Potamogeton natans* (broscărița), iar *astacina*, *3,3' 4,4'-tetraceto-β-carotenul*, $C_{40}H_{48}O_4$ este prezentă în crusta de *Astacus gammarus* (homar) și a altor crustacei (fig. 169).

Astaxantina, *3,3'-dihidroxi-4,4'-diceto-β-carotenul*, $C_{40}H_{52}O_4$, există în crusta și ouăle crustaceilor, ca parte prostetică a *cromoproteidei* care se

numește *ovoverdina*, a cărei culoare este verde-brună sau albastră-neagră. Prin fierberea crustaceilor în apă crusta acestora se roșește, deoarece ovoverdina se denaturează, punîndu-se în libertate astaxantina care este de culcare roșie.

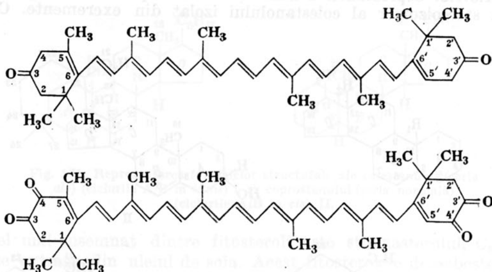


Fig. 169. Reprezentarea formulelor structurale a rodoxantinei (3,3′ diceto-β-caroten) și a astacinei (3,3′, 4,4′ tetraceto-β-caroten).

15.1.3. STEROIZI

Steroizii sînt acele substanțe care provin de la hidrocarbura numită *steran* sau *ciclopentanoperhidrofenantren*, $C_{17}H_{28}$, alcătuit din trei cicluri hexaatomice (A, B, C) și dintr-un ciclu pentaatomic (D), condensate (fig. 170). În aceeași figură se află formulele structurale ale unor substanțe care se înrudesc între ele.

15.1.3.1. Steroli

Sterolii, în funcție de originea lor, sînt de patru feluri: *zoosteroli* (de origine animală) ca, de exemplu, colesterolul și colestanolul; *fitosteroli* (de origine vegetală), cum sînt, de exemplu, *sitosterolul* și *stigmasterolul* din planta *Physostigma venenosum*; *micosteroli* (de origine fungică) și *zimosteroli* (din levuri) ca, de exemplu, *ergosterolul* (provitamina vitaminei D_2).

15.1.3.1.1. **Colesterol.** Colesterolul, $C_{27}H_{45}OH$, este un ciclol nesaturat, prezent în calculii biliari, în toate țesuturile organismului animal, mai ales în creier și nervi, în glandele suprarenale și în gălbenușul de ou.

Pentru diagnosticarea *tiroidopatiilor* se dozează colesterolul în sînge. La oamenii sănătoși sîngele conține 0,15 – 0,25 g colesterol total la 100 cm^3 sînge sau 150 – 250 mg%.

În *hipertireoză*, anemii grave, leziuni ale parenchimului hepatic, valorile colesterolului sînt scăzute (100—50 mg%), iar în diabet, nefroză, mixedem, ateroscleroză etc. valorile colesterolului sînt crescute (300—2 000 mg%).

15.1.3.1.2. **Coprostanol.** Numit în trecut coprosterol, coprostanolul este un stereoizomer al colestanolului izolat din excremente. Colesta-

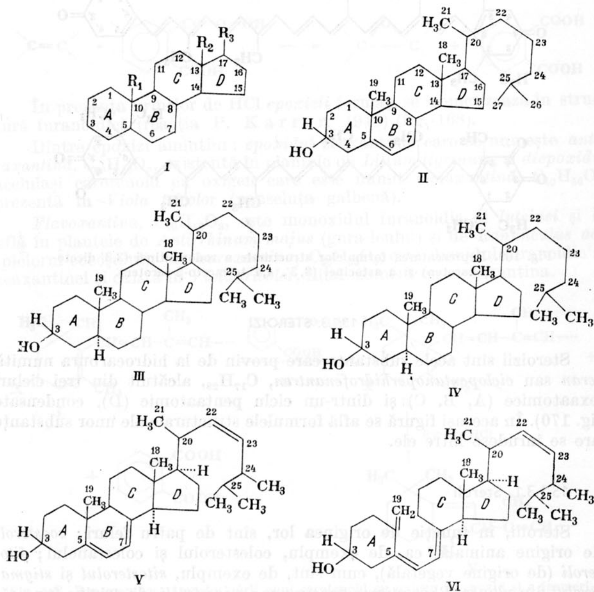


Fig. 170. Formulele structurale ale steranului I, colesterolului II, colesterolului III, coprostanolului IV, ergosterolului (provitamina D_2) V și vitaminei D_2 (ergocalciferol) VI.

nolul și coprostanolul diferă între ei prin configurația atomului de H de la carbonul din poziția 5. Aceeași diferență există și între cele două hidrocarburi saturate, *colestanul* și *coprostanul*, din care provin cei doi steroli. Altfel spus în colestan ciclurile A și B sînt unite între ele ca în *trans*-decalină, iar în coprostan ca în *cis*-decalină. Drept urmare, atomul de H

de la carbonul din poziţia 5 are configuraţia α în colestan şi β în coprostan. Ţinîndu-se seama de acest fapt, steroizii se clasifică în două serii: *seria alo*, cu configuraţia ciclurilor A/B ca în colestan (ciclurile A/B în *cis*) şi *seria normală*, cu configuraţia ciclurilor A/B ca în coprostan: ciclurile A/B în *trans* (fig. 171).

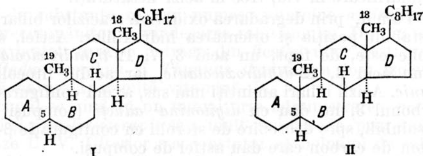


Fig. 171. Reprezentarea formulelor structurale ale colestanului (seria alo) (ciclurile A/B în *trans*) I şi coprostanului (seria normală) (ciclurile A/B în *cis*) II.

Cel mai însemnat dintre fitosteroli este stigmasterolul, $C_{29}H_{47}OH$ care se extrage din uleiul de soia. Acest fitosterol se deosebeşte de colesterol prin structura catenei laterale, deoarece are între atomii de carbon 22 şi 23 o legătură dublă, iar la carbonul 24 un radical etil (fig. 172).

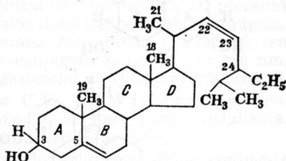


Fig. 172. Reprezentarea formulei structurale a stigmasterolului.

Cel mai important dintre micosteroli este ergosterolul, $C_{28}H_{43}OH$, numit şi provitamină D_2, care există în drojdia de bere. În comparaţie cu colesterolul ergosterolul are două legături duble în plus, iar la atomul de carbon din poziţia 24 are un radical metil în locul unui atom de hidrogen (*v.* fig. 170, V). A. Windaus, iradiind ergosterolul cu raze U.V., a obţinut (1932) vitamina D_2 (ergocalciferolul sau calciferolul) (*v.* fig.170, VI). În comparaţie cu ergosterolul care are patru cicluri condensate, vitamina D_2 are numai trei, deoarece prin iradiere se produce deschiderea ciclului B, iar metilul angular din poziţia 19 se transformă într-o grupare metilenică.

15.1.3.2. Acizi biliari

În alcătuirea materialului numit *bilă* (fiere) pe care îl secretă ficatul intră sărurile de sodiu ale unor acizi cu caracter steroidic, numiţi *acizi biliari conjugaţi* (amidificaţi). Aceşti acizi se numesc astfel, deoarece există ca *amide* prin condensarea lor cu amino acizii numiţi *glicocol* şi *taurină*. Astfel, *amida acidului colic* cu glicocolul se numeşte *acid glicocolic*, $C_{23}H_{39}O_3-CO-NH-CH_2-COOH$, iar amida acidului colic cu taurina poartă numele de *acid taurocolic*, $C_{23}H_{39}O_3-CO-NH-CH_2-CH_2-SO_3H$.

Amidele respective dau prin hidroliză glicocol și taurină, precum și *acizii biliari propriu-ziși*.

Principalii acizi biliari din bila umană și din cea bovină sînt: acizii *colic*, $C_{23}H_{39}O_3-COOH$, *dezoxicolic*, $C_{23}H_{39}O_2-COOH$, și *litocolic*, $C_{23}H_{39}O-COOH$. Aceste substanțe steroidice sînt *hidroxiacizi monocarboxilici* care, prin anhidrificare în vid, trec în acizi nesaturați.

H. Wieland, prin degradarea oxidativă a acizilor biliari, efectuată în 1912, a stabilit poziția și orientarea hidroxililor. Astfel, s-a dovedit că acidul colic este, de fapt, un acid 3, 7, 12-*trihidroxicolanic*, acidul dezoxicolic un acid 3, 12-*dihidroxicolanic*, iar acidul litocolic un acid 3-*hidroxicolanic*. Acizii biliari amintiți mai sus, avînd configurație α-hidroxilică la carbonul 3, nu dau cu *digitonina*[1] *aducți* (compuși moleculari de adiție) insolubili, spre deosebire de sterolii cu configurație β-hidroxilică la același atom de carbon care dau astfel de compuși.

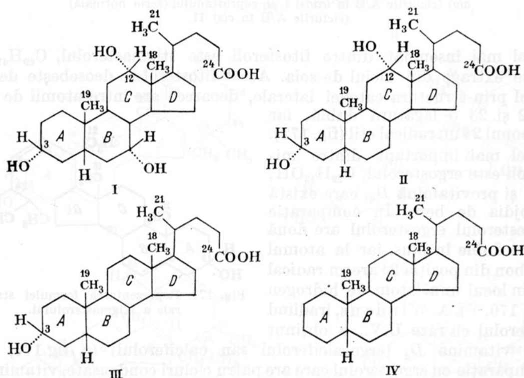


Fig. 173. Acizii colic I, dezoxicolic II, litocolic III și colanic IV.

Formulele structurale ale acizilor biliari: colic, I, dezoxicolic, II, litocolic, III, și colanic, IV, sînt reprezentate în figura 173.

Sărurile de sodiu ale acizilor glicocolic, taurocolic, glicodezoxicolic, taurodezoxicolic, glicolitocolic și taurolitocolic emulsionează diferite substanțe insolubile în apă ca, de exemplu, acizi grași formați prin hidroliza gliceridelor și gliceridele nehidrolizate, β-carotenul din alimente și vita-

[1] Digitonina este o *saponină* steroidică, izolată din extractul de *Digitalis purpurea* (digitală). Saponinele sînt glicozizi, existenți în plante, care formează cu apa o spumă abundentă, foarte persistentă, datorită caracterului lor tensioactiv. Astfel, tensiunea superficială a apei este mult micșorată.

mina *K* din flora bacteriană intestinală. Astfel de săruri favorizează dizolvarea unor medicamente insolubile în apă, cum sînt, de exemplu, sulfatul de chinină, sulfatul de chinidină etc.

15.1.3.3. Vitamine D (calciferoli)

Astfel de substanţe se mai numesc vitamine *antirahitice*, deoarece au un rol precumpănitor în vindecarea rahitismului. Din materialul numit „untură de peşte" care se extrage din ficatul unor peşti marini ca, de exemplu, *Gadus morrhua* şi *Thynnus thynnus*, a fost izolată vitamina antirahitică naturală, numită vitamină *D*.

Rahitismul se vindecă nu numai prin administrarea *per os* a unturii de peşte, ci şi prin *helioterapie* sau, mult mai repede, prin iradierea bolnavilor cu raze U. V. Ulterior s-a constatat că bolnavii de rahitism pot fi vindecaţi, chiar numai dacă se iradiază cu astfel de raze alimentele bogate în grăsimi. Pe baza acestor constatări experimentale s-a tras concluzia că trebuie să existe precursori ai vitaminei D în piele şi în hrană, precizîndu-se că prin iradiere cu raze U.V. partea nesaponificabilă a grăsimilor dobîndeşte proprietăţi antirahitice. Totodată s-a constatat că în timp ce colesterolul pur nu se activează prin iradiere cu astfel de raze, colesterolul impurificat se activează, iar fitosterolii se activează şi mai mult. A. Windaus, observînd că în spectrul de absorbţie al colesterolului impurificat $\lambda_{max} = 280$ nm, a tras concluzia că provitamina *D*, prezentă în impurităţile colesterolului, trebuie să aibă două legături duble conjugate. Întrucît dintre sterolii cunoscuţi în etapa respectivă ergosterolul era singurul sterol cu două legături duble conjugate şi cu $\lambda_{max} = 280$ nm, cercetătorii au început să considere ergosterolul ca fiind provitamina *D*.

La iradierea ergosterolului cu raze U.V. A. Windaus şi colaboratorii au obţinut nu numai vitamina D_2 în stare pură, cristalizată, ci şi alţi izomeri inactivi din punct de vedere terapeutic.

7-Dehidrocolesterolul, $C_{27}H_{43}OH$, are două legături duble conjugate în ciclul B ca şi ergosterolul şi se comportă la fel cu acesta din urmă la iradierea cu raze U.V., adică se transformă într-o substanţă cu efecte antirahitice. Pe cînd însă prin iradiere cu raze U.V. ergosterolul trece în vitamină D_2, 7-dehidrocolesterolul, I, dă vitamină D_3 (colecalciferol), obţinîndu-se totodată şi alţi izomeri fără activitate vitaminică antirahitică. Prin urmare, vitaminele D_2, II, şi D_3, III, diferă între ele din punct de vedere structural numai prin catenele laterale: prima are catena laterală a ergosterolului şi ultima pe cea a colesterolului (fig. 174).

Vitamina D_3 are o acţiune antirahitică de 40 de ori mai intensă decît a vitaminei D_2, deoarece sub influenţa unei *hidroxilaze* are loc transformarea vitaminei D_3 în *25-hidroxicolecalciferol* (25-hidroxivitamina D_3).

La iradierea cu raze U.V. a ergosterolului şi 7-dehidrocolesterolului se formează mai întîi izomerii intermediari, *lumisterolul* şi *tahisterolul*, fără activitate vitaminică antirahitică (A. Windaus, 1932).

Ulterior s-a constatat că ergosterolul, I, dă prin iradiere cu raze U.V. *precalciferolul*, II, (L. Velluz, 1955) care este, de fapt, provitamina D_2 propriu-zisă şi lumisterol , III. În cursul iradierii cu raze U.V.

care este o *fotoliză*, are loc deschiderea ciclului B, iar în ciclul A ia naştere o nouă dublă legătură. Astfel, precalciferolul se transformă prin transpoziţie moleculară în vitamină D_2, IV. Etapele principale ale acestui proces sînt reprezentate în figura 175. De remarcat că izomerul *trans* al precalciferolului la nivelul legăturii 6—7 este tocmai tahisterolul, V. Trebuie subliniat, de asemenea, faptul că în precalciferolul format prin desfacerea

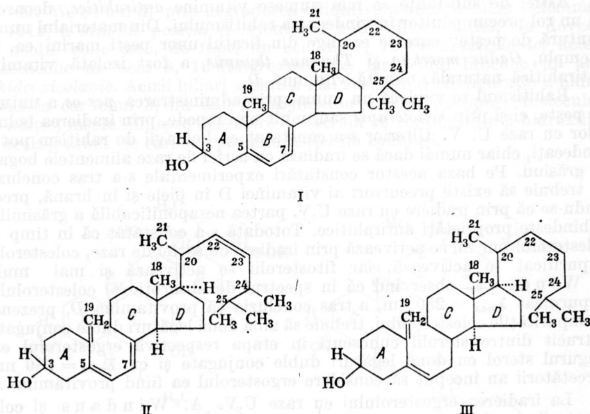


Fig. 174. Formulele structurale ale 7-dehidrocolesterolului, I, vitaminei D_2, II şi vitaminei D_3, III.

ciclului B mai există încă radicalul metil din poziţia 10. Trecerea precalciferolului în vitamină D_2 are loc prin încălzire la 60° şi este reversibilă. Vitamina D_2 care ia naştere are la ambele legături duble configuraţia *cis*, rotindu-se însă în jurul legăturii duble 6—7 (structurile II*a* şi II*b* fig. 176). În soluţie structurile II*a* şi II*b* sînt în echilibru (II*a* ⇌ II*b*), iar pe cale roentgenografică s-a dovedit că numai forma II*b* este cristalizată. Prin iradiere cu raze U.V. vitamina *D* se transformă în alcoolii nesaturaţi, numiţi *toxisterol* şi *suprasterol*, care sînt toxici şi fără activitate vitaminică antirahitică.

Pe lîngă vitaminele D_2 şi D_3, amintite mai sus, se cunosc şi vitaminele antirahitice D_4, D_5, D_6 şi D_7. Ultimele patru vitamine antirahitice iau naştere prin iradierea cu raze U.V. a unor precursori (provitamine). Astfel, vitamina D_4 provine din *22-dihidroergosterol*, I, vitamina D_5 din *7-dehidrositosterol*, II, şi vitamina D_6 din *7-dehidrostigmasterol*, III. Vitamina D_7 a fost izolată din unele plante şi din ficatul de peşte. Avînd o grupare cetonică, $\lambda_{max} = 250$ nm şi o structură analoagă vitaminei D_3, vitamina D_7 se mai numeşte „cetona 250_3".

Figura 177 reprezintă provitaminele D_4, D_5 şi D_6 care se transformă în vitaminele respective prin deschiderea ciclului B şi prin transformarea metilului din poziţia 19 în metilen. În figura 178 sînt reprezentate vitaminele D_4, D_5, D_6 şi D_7.

Provitaminele şi vitaminele D sînt substanţe naturale, existente în lapte, gălbenuş de ou, drojdie de bere şi mai ales în ficatul peştilor marini,

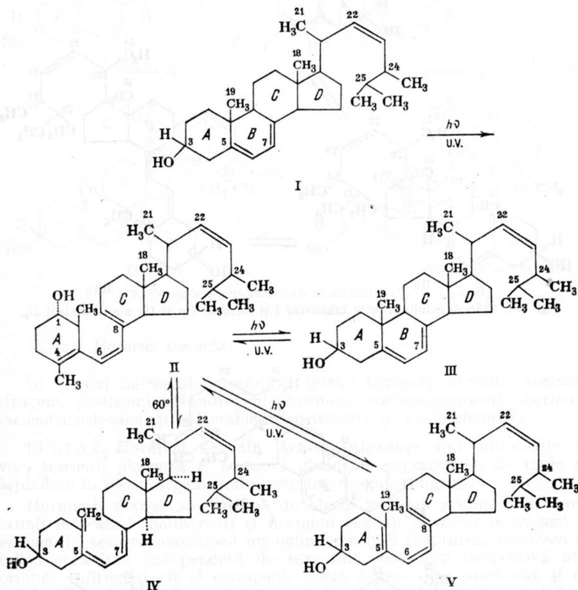


Fig. 175. Principalele etape ale iradierii ergosterolului cu raze U.V.

precum şi în ficatul animalelor care consumă astfel de peşti. Provitaminele D se găsesc, de asemenea, în ciupercile comestibile, iar provitamina D_3 în piele. Doza zilnică pentru copii sănătoşi este de 400 *U.I.*, unitatea internaţională de vitamină D fiind cantitatea de vitamină echivalentă cu activitatea antirahitică a 0,025 μg calciferol.

Vitaminele D sînt liposolubile ca şi vitaminele A. Vitaminele D intervin în metabolismul fosforului (*v.* rolul fosforului în organism, 13.1.4. şi al calciului (*v.* rolul calciului în organism, 13.1.7.2).

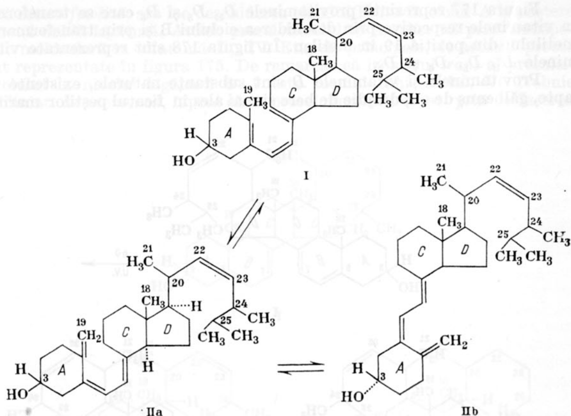


Fig. 176. Stări de echilibru între tahisterol I și formele II*a* și II*b* ale vitaminei D_2.

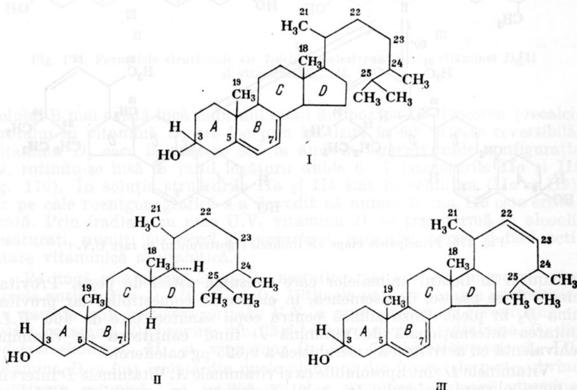
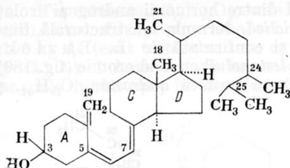
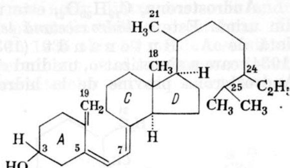
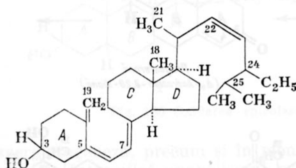


Fig. 177. Formulele structurale ale provitaminelor D_4, D_5 și D_6.







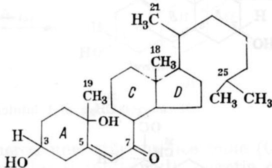


Fig. 178. Formulele structurale ale vitaminelor D_4, D_5, D_6 și D_7.

15.1.3.4. Hormoni steroidici

În grupul hormonilor steroidici intră: hormonii *sexuali* (hormoni estrogeni, gestageni și androgeni), hormonii *corticosuprarenali* (hormoni glucocorticosteroizi și mineralocorticosteroizi) și 17-*cetosteroizii*.

15.1.3.4.1. **Hormoni sexuali.** Aceste substanțe sînt sintetizate în ovar, testicul, placentă și cortexul glandelor suprarenale, de unde se răspîndesc în restul organismului prin intermediul sîngelui.

Hormonii sexuali se clasifică de obicei în două grupuri: hormoni sexuali *masculini* (androgeni) și hormoni sexuali *feminini* (estrogeni și gestageni). Această clasificare nu oglindește însă realitatea, deoarece în același organism, independent de sex, sînt sintetizați deopotrivă atît hormoni androgeni cît și estrogeni. Acest aspect este confirmat și de faptul că hormonii androgeni și estrogeni provin din *progesteronă* și derivații acesteia, precursorul progesteronei fiind colesterolul. Atît înrudirea hormonilor androgeni și estrogeni cît și analogia lor structurală se reflectă în figura 179.

15.1.3.4.1.1. *Hormoni androgeni.*[1] Astfel de hormoni sînt sintetizați atît în organismul masculilor, în celulele interstițiale von Leydig din testicul, cît și în organismul femelelor, în ovar. Hormonii androgeni, pe lîngă biosinteza lor gonadală, sînt sintetizați și în partea corticală a glandelor suprarenale.

[1] *Androgen* (gr. *aner*, *andros*, bărbat + gr. *gennan*, a produce).

Androsterona, $C_{19}H_{30}O_2$, este unul dintre hormonii androgeni izolați din urină. Este o *hidroxicetonă tetraciclică*, formula ei structurală fiind dată de A. Butenandt (1932) și confirmată de L. Ruzicka (1934) care a sintetizat-o, oxidînd *epicolestanolul*[1] cu acid cromic (fig. 180). Androsterona provine de la hidrocarbura numită *androstan*, $C_{19}H_{32}$, și

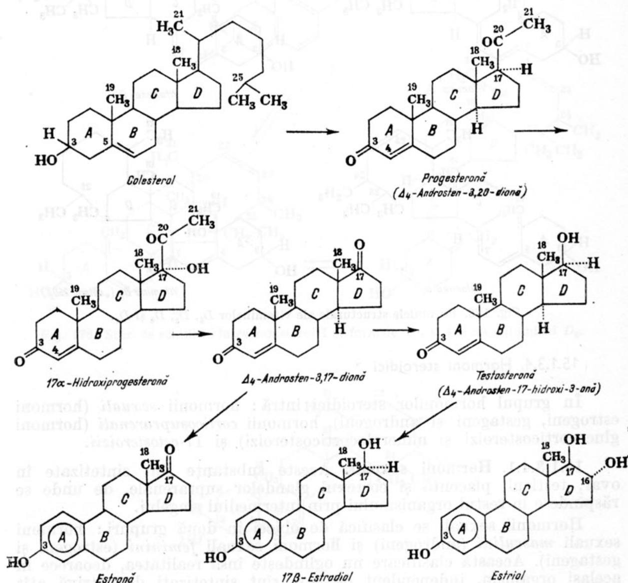


Fig. 179. Proveniența hormonilor androgeni și estrogeni din progesteronă.

are configurația colestanului. Altfel spus face parte din seria *alo*, adică ciclurile A/B, B/C și C/D sînt în poziția *trans*, iar hidroxilul de la carbonul 3 este orientat în α, adică în *cis*.

Dehidroepiandrosterona (androstenolona), $C_{19}H_{28}O_2$ (fig. 181), izolată tot din urină (A. Butenandt, 1934), este de două ori mai puțin activă decît androsterona. Dehidroepiandrosterona are o legătură dublă în ciclul B, iar hidroxilul de la carbonul 3 este orientat în β, adică în *trans*.

---

[1] Prefixul *epi* desemnează stereoizomerii în care hidroxilul de la carbonul 3 și hidrogenul de la carbonul 6 sînt orientați în α, adică în *cis*.

Testosterona, $C_{19}H_{28}O_2$, este cel mai activ dintre hormonii androgeni, fiind de aproape zece ori mai puternic decît androsterona. Din 100 kg de țesut testicular s-au extras în 1935 abia 10 mg de testosteronă pură. Acest hormon are un rol determinant în dezvoltarea organelor sexuale bărbătești, în manifestarea caracterelor sexuale secundare și în

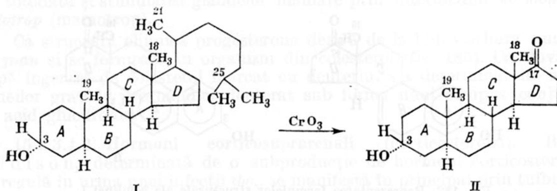


Fig. 180 Oxidarea epicolestanolului I la androsteronă II.

spermatogeneză, precum și în menținerea unei stări psihice bune (tonus psihic). Intensifică anabolismul proteinelor și inhibă atît secreția *gonadotrofinelor*, secretate de lobul anterior al hipofizei, cît și cancerul mamar. De aceea testosterona se folosește atît în insuficiența testiculară cît și împotriva tulburărilor produse de *andropauză* [1] (climacteriu[2] viril). Este administrată bolnavilor sub forma unor *esteri* ca, de exemplu, *propionat de testosteronă*, $C_{19}H_{27}O-O-CO-CH_2-CH_3$, care acționează intens și imediat, și *acetat de testosteronă*, $C_{19}H_{27}O-O-CO-CH_3$, care acționează lent. *Fenilpropionatul de testosteronă*, $C_{19}H_{27}O-O-CO-(CH_2)_2-C_6H_5$, cunoscut sub numele de *steranabol*, acționează numai ca *anabolizant*.

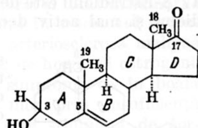


Fig. 181. Formula structurală a dehidroepiandrosteronei (androstenolonă).

15.1.3.4.1.2. *Hormoni estrogeni.* Acești hormoni sînt sintetizați în proporția cea mai mare în *foliculii ovarieni* de G r a a f, de unde și numele de hormoni *foliculari*. Hormonii estrogeni sînt sintetizați și de celulele interstițiale ale ovarului, de testicul, de partea corticală a glandelor suprarenale, precum și de placentă în perioada gestației. În categoria hormonilor estrogeni, pe lîngă estronă, estradiol și estriol (v. fig. 179), intră *ecvilina* și *ecvilenina* (fig. 182), numite astfel, deoarece au fost izolate din urina de iapă. Hormonii estrogeni în afară de ecvilină și ecvilenină, derivă de la estronă, iar toți hormonii estrogeni provin formal de la hidrocarbura numită *estratrien* (fig. 183). Principalii precursori ai hormonilor

---

[1] *Andropauza* (gr. *aner, andros* + lat. *pausa*, pauză) este perioada de *involuție* a funcției testiculare, în care se manifestă tulburări neurovegetative, urmate de stări psihice proaste (micșorarea tonusului psihic).

[2] *Climacteriu* (gr. *klimacter*, treaptă de scară) este de două feluri : *masculin* (andropauză) și *feminin* (menopauză).

estrogeni sînt : 3,17-androstendiona și testosterona. De la prima provine estrona și de la ultima 17 β-estradiolul (v. fig. 179).

Hormonii estrogeni intervin în metabolismul protidic, purinic, glucidic și hidromineral, precum și în procesul de osteogeneză. Hormonii estrogeni și substanțele sintetice cu acțiune estrogenă, ca, de exemplu, *difosfatul*

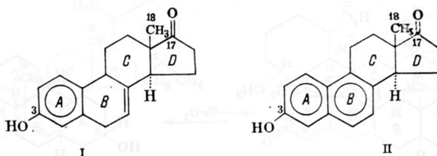


Fig. 182. Reprezentarea formulelor structurale ale ecvilinei I, și ecvileninei II.

de dietildihidroxistilben, I, și *hexestrolul*, II, (fig. 184) produc modificări la suprafața mucoasei uterine, în cadrul ciclului lunar numit *oestrus.* 17 β-Estradiolul este de 40 de ori mai activ decît epimerul său 17 α-estradiolul și mai activ decît estrona.

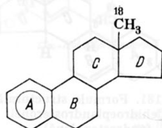


Fig. 183. Reprezentarea formulei structurale a estratrienului.

Activitatea hormonilor estrogeni sau a substanțelor sintetice cu acțiune estrogenă se determină cu ajutorul testului Allen și Doisy: dacă unei șoricioaice infantile căreia i-au fost scoase ovarele, i se injectează un hormon estrogen sau o substanță estrogenă sintetică, se constată manifestarea oestrus-ului.

15.1.3.4.1.3. *Hormoni gestageni*. Cel mai cunoscut dintre hormonii gestageni este progesterona (v. fig. 179). Acest hormon, numit și *hormonul luteal*, deoarece a fost izolat din *corpus luteum* (corpul galben din ovar), mai este cunoscut și sub numele de *hormon al maternității*, deoarece menține sarcina și evoluția ei normală prin mic-

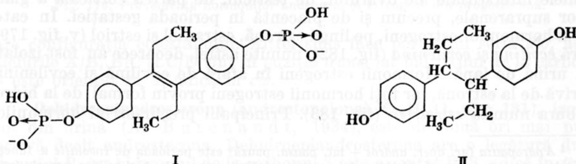


Fig. 184. Reprezentarea formulelor structurale ale difosfatului de dietildihidroxistiben I și hexestrolului II (dietildihidroxifeniletan).

şorarea acţiunii hormonului *hipotalamic* numit *ocitocină*[1]. Progesterona este sintetizată, de asemenea, de placentă în timpul gestaţiei şi de partea corticală a glandelor suprarenale. Progesterona se formează după ovulaţie şi, datorită ei, endometrul devine apt pentru *nidarea* (adăpostirea) şi alimentarea ovulului. Pentru aceasta oestrus-ul, ovulaţia şi secreţia de către hipofiză a *hormonului luteinizant* (LH) sînt suprimate, avînd loc totodată şi stimularea glandelor mamare prin intermediul *hormonului lactotrop* (mamotrop).

Ca structură chimică progesterona derivă de la hidrocarbura numită *pregnan* şi se formează în organism din colesterol (fig. 185). Ca dovadă, după ingerare de colesterol marcat cu deuteriu, s-a determinat în urina femeilor gravide pregnandiol deuterat sub forma unui compus conjugat cu acid glucuronic.

15.1.3.4.2. **Hormoni corticosuprarenali** (corticosteroizi). Boala A d d i s o n, determinată de o subproducţie de hormoni corticosteroizi, de regulă în urma unei infecţii *tbc.*, se manifestă în principal prin tulburări în bilanţul apei şi al electroliţilor (creşte concentraţia ionilor K^+ şi scade cea a ionilor Na^+) (foamea de ioni Na^+), precum şi prin modificări esenţiale în metabolismul glucidic. Se constată totodată uremie, hipotensiune arterială, hiperpigmentarea (bronzarea) tegumentelor expuse la lumină, astenie şi diaree. *Suprarenalectomia*, numită şi *adrenectomie*, este *ablaţia* (extirparea) glandei suprarenale. Se practică unilateral şi total în tumorile cortico- şi medulosuprarenalei; bilateral şi subtotal în *sindromul suprarenometabolic* (C u s h i n g); bilateral şi total în arterioscleroza malignă şi în anumite forme de cancer mamar, întreţinute de hormoni estrogeni. În urma suprarenalectomiei se produc aceleaşi simptome ca în boala A d d i s o n şi animalele suprarenalectomizate mor prin insuficienţă cardiacă. Producerea hormonilor corticosteroizi este stimulată de *hormonul adrenocorticotrop* (ACTH), pe care-l secretă lobul anterior al hipofizei numit şi *adenohipofiză* (gr. *aden*, glandă).

Toţi hormonii corticosteroizi derivă de la substanţa numită Δ_4-*-pregnen*-21-*ol*-3,20-*dionă* (fig. 186).

În funcţie de modul în care acţionează, hormonii corticosteroizi se clasifică în trei grupuri: hormoni *glicocorticosteroizi* care influenţează metabolismul glucidic; hormoni *mineralocorticosteroizi* care reglează metabolismul hidromineral şi hormoni *corticosteroizi sexuali*.

15.1.3.4.2.1. *Hormoni glicocorticosteroizi*. În acest grup intră, de exemplu: *cortizolul* (17-hidroxicorticosteronul), *cortizonul*, *corticosteronul* şi 11-*dehidrocorticosteronul* (fig. 187).

Hormonii glicocorticosteroizi oxigenaţi în poziţiile 11 şi 17 produc o intensificare a metabolismului, determinînd între altele creşterea concentraţiei glucozei sanguine (hiperglicemie) şi o scădere accentuată a *lipo-*

---

[1] Ocitocina (gr. *okys*, repede + gr. *tokos*, naştere) este un hormon polipeptidic, produs de hipotalamus şi depozitat în lobul posterior al hipofizei. Acţionează asupra musculaturii netede a uterului, pe care o contractă puternic, contribuind astfel atît la oprirea hemoragiilor uterine (menoragii şi metroragii) cît şi la declanşarea *travaliului uterin* în timpul naşterii.

genezei hepatice. Drept urmare, se produce un început de osteoporoză, deoarece cortizolul fiind antagonist al calciferolilor inhibă absorbția intestinală a ionilor Ca^{2+} din hrană.

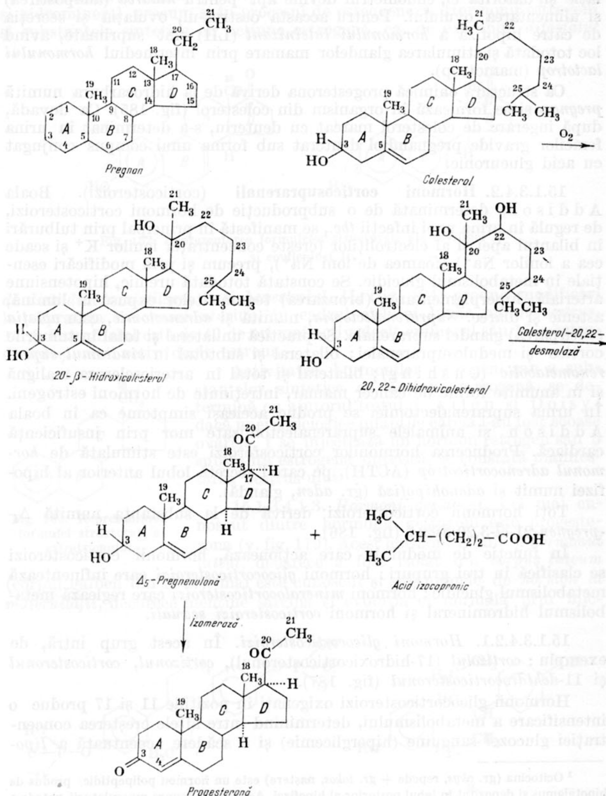


Fig. 185. Formula structurală a pregnanului și formarea în organism a progesteronei din colesterol.

15.1.3.4.2.2. *Hormoni mineralocorticosteroizi*. Se caracterizează prin lipsa hidroxililor sau a carbonililor din poziţia 11. În acest grup intră: *aldosteronul*, 11-*dezoxicorticosteronul* şi 11-*dezoxicortizolul* (fig. 188).

Cînd corticosuprarenala sintetizează hormoni mineralocorticosteroizi în cantităţi insuficiente, se produce un dezechilibru hidromineral, deoarece metabolismul apei, sodiului, potasiului şi clorului este modificat. Deoarece reabsorbţia la nivelul tubilor renali a apei şi a ionilor amintiţi este redusă foarte mult, se produce o deshidratare puternică a organismului. Hormonii mineralocorticosteroizi menţin constant echilibrul electroliţilor. Cel mai activ dintre aceşti hormoni este aldosteronul, activitatea sa în menţinerea acestui echilibru fiind de 25 de ori mai mare decît a dezoxicorticosteronului. Aldosteronul determină reţi-

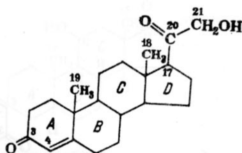
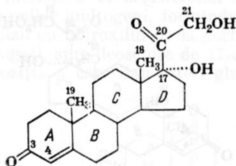
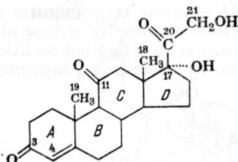
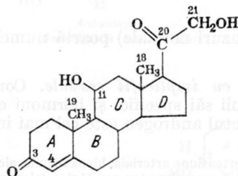


Fig. 186. Formula structurală a Δ_4-pregnen-21-ol-3,20 -dionei.







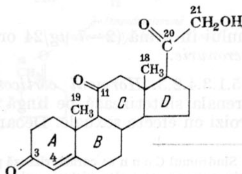


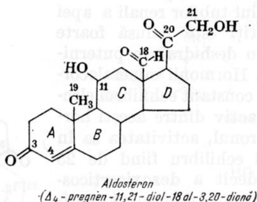
Fig. 187 Principalii glicocorticosteroizi.

nerea apei (edem) şi a ionilor Na^+ (hipernatremie), precum şi eliminarea din organism a ionilor K^+ (hipokaliemie).

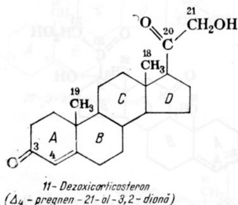
Hipersecreţia aldosteronului se numeşte *hiperaldosteronism* şi este un sindrom în care echilibrul electroliţilor variază foarte mult. Cînd hiperaldosteronismul se datoreşte corticosuprarenalei, se numeşte *primar* (pri-

mitiv) sau *sindrom* C o n n[1], iar cînd este determinat de îmbolnăvirea altor organe (hipertensiune arterială pe fond renal, ciroză hepatică etc.) hiperaldosteronismul se numește *secundar*.

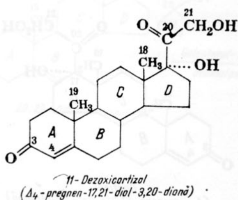
Sindromul determinat de hipofuncția corticosuprarenalei se numește *aldosteronopenie* și se constată în boala A d d i s o n, iar prezența aldo-



Aldosteron
(Δ_4-pregnen-11,21-diol-18 al-3,20-dionă)



11-Dezoxicorticosteron
(Δ_4-pregnen-21-ol-3,2-dionă)



11-Dezoxicortizol
(Δ_4-pregnen-17,21-diol-3,20-dionă)

Fig. 188 Formulele structurale ale mineralocortisteroizilor.

steronului în urină (2–7 μg/24 ore, în cazuri normale) poartă numele de *aldosteronurie*.

15.1.3.4.2.3. *Hormoni corticosteroizi cu implicații sexuale.* Corticosuprarenala sintetizează pe lîngă hormonii săi specifici și hormoni corticosteroizi cu efecte sexuale. Deoarece efectul androgen este cel mai intens

---

[1] Sindromul C o n n se caracterizează prin : hipertensiune arterială, hipokaliemie, alcaloză, polidipsie, poliurie, mai ales *nicturie*, micșorarea forței musculare (cu sau fără cefalee intensă) care poate ajunge de obicei pînă la tetanie, deși calcemia este normală, iar bolnavii respectivi nu suportă substanțele saluretice. Hipokaliemia determină slăbirea forței musculare, tetania și unele modificări ale miocardului, observabile electrocardiografic. Prin polidipsie și poliurie acest sindrom se confundă adesea cu diabetul insipid. Spre deosebire însă de acesta, sindromul C o n n se caracterizează printr-un volum urinar din 24 de ore care nu depășește 7 litri, în timp ce în diabetul insipid volumul urinar din același interval de timp este mult mai mare. Prin proba setei sau prin administrare de vasopresină (pitresină) diureza bolnavilor de diabet insipid se normalizează, în timp ce în cazul sindromului C o n n aceasta rămîne neschimbată, iar urina în loc să-și mărească densitatea și să aibă reacție acidă, își micșorează densitatea și are o reacție neutră sau chiar bazică.
În sindromul C o n n activitatea enzimei numită *renină* este normală sau scăzută, în timp ce în hiperaldosteronismul secundar activitatea acesteia este crescută.

dintre efectele acestor hormoni, hipersecreţia lor amplifică cu precădere caracterele secundare masculine.

În acest grup hormonal intră *andrenosterona* şi 11-*hidroxiandrosterona* (fig. 189). În raport cu androsterona, adrenosterona este de circa 5 ori mai puţin androgenică. Adrenosterona şi 11-hidroxiandrosterona produc retenţia în organism a unor elemente (N, P, K, Na şi Cl).

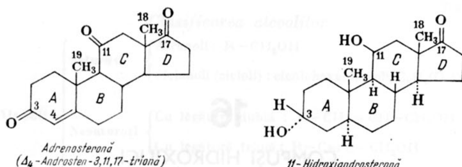


Fig. 189. Formulele structurale ale adrenosteronei şi 11-hidroxiandrosteronei.

15.1.3.4.3. **17-Cetosteroizi.** Aceste substanţe au o structură analoagă hormonilor androgeni, formîndu-se prin metabolizarea acestora. 17-Cetosteroizii cu hidroxilul de la carbonul 3 în poziţia α formează esteri sulfoconjugaţi, spre deosebire de 17-cetosteroizii cu hidroxilul de la carbonul 3 în poziţia β care dau esteri glucuronoconjugaţi. Ambele feluri de esteri

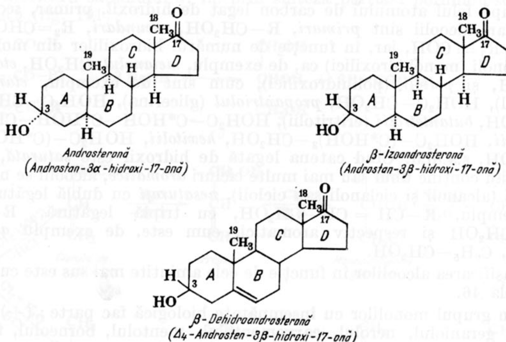


Fig. 190. Principalii 17-cetosteroizi.

dizolvîndu-se în apă, 17-cetosteroizii sînt eliminaţi din organism pe cale renală. Demn de remarcat este faptul că, la oamenii sănătoşi, din cantitatea totală de 17-cetosteroizi, sînt eliminaţi pe această cale 85–95% sub formă de esteri sulfoconjugaţi şi restul sub formă de esteri glucuronoconjugaţi. Trebuie subliniat şi faptul că în organismul femelelor 17-cetoste-

roizii provin numai din hormoni androgeni corticosuprarenali, în timp ce în organismul masculilor derivă din hormonii androgeni atît testiculari cît și corticosuprarenali. Dintre 17-cetosteroizi unii sînt androgeni și alții inactivi. Pe cale cromatografică (cromatografie pe coloană, pe hîrtie etc.) au fost izolați din urină următorii 17-cetosteroizi principali : *α-androsterona*, *β-izoandrosterona* și *β-dehidroandrosterona* (fig. 190).

16

COMPUȘI HIDROXILICI

În grupul compușilor hidroxilici intră *alcoolii*, ROH, *enolii*, $R-CH=$ $=CHOH$, și *fenolii*, ArOH.

16.1. ALCOOLI

După felul atomului de carbon legat de hidroxil, primar, secundar și terțiar, alcoolii sînt *primari*, $R-CH_2OH$, *secundari*, $R_2=CHOH$, și *terțiari* $R_3\equiv COH$, iar, în funcție de numărul hidroxililor din moleculă, sînt monoli (monohidroxilici) ca, de exemplu, *metanolul*, CH_3OH, *etanolul*, C_2H_5OH, și *polioli* (polihidroxilici), cum sînt de exemplu, *etandiolul* (glicolul), HOH_2C-CH_2OH, *propantriolul* (glicerina), $HOH_2C-CHOH-$ $-CH_2OH$, *butantetrolii* (eritritolii), $HOH_2C-C^*HOH-C^*HOH-CH_2OH$, *pentitolii*, $HOH_2C-(C^*HOH)_3-CH_2OH$, *hexitolii*, $HOH_2C-(C^*HOH)_4-$ $-CH_2OH$, ș.a.m.d. Cînd catena legată de hidroxil este *saturată*, *nesaturată* sau conține unul sau mai multe cicluri *aromatice*, alcoolii se numesc *saturați* (alcanoli și ciclanoli sau cicloli), *nesaturați* cu dublă legătură ca, de exemplu, $R-CH=CH-CH_2OH$, cu triplă legătură, $R-C\equiv$ $\equiv C-CH_2OH$ și respectiv aromatici, cum este, de exemplu *alcoolul benzilic*, $C_6H_5-CH_2OH$.

Clasificarea alcoolilor în funcție de cele amintite mai sus este cuprinsă în tabela 46.

Din grupul monolilor cu însemnătate biologică fac parte : (+) citronelolul, geraniolul, nerolul, carvomentolul, mentolul, borneolul, fitolul, retinolul, neovitamina *A*, dehidroretinolul, criptoxantina, colesterolul, colestanolul, coprostanolul, ergosterolul, ergocalciferolul, stigmasterolul, 7-dehidrocolesterolul, vitamina D_2, vitamina D_3, lumisterolul, tahisterolul, provitaminele D_4, D_5, D_6, precum și vitaminele corespunzătoare, despre care s-a amintit în 15.1. (Terpenoide); 15.1.2.1.2.1. (Vitamine *A*); 15.1.2.2. (Carotenoizi cu oxigen) ; 15.1.3. (Steroizi) și respectiv 15.1.3.3. (Vitamine D).

Dintre poliolii cu importanță biologică trebuie amintiți : zeaxantina (3,3′-dihidroxi-β-carotenul), $C_{40}H_{56}O_2$, astaxantina (3,3′-dihidroxi-4,4′-diceto-β-carotenul), $C_{40}H_{56}O_4$, despre care s-a vorbit în 15.1.2.2. (Carotenoizi cu oxigen). În grupul poliolilor intră : propantriolul (glicerolul sau glicerina), $HOH_2C-CHOH-CH_2OH$, *sfingozina*, $CH_3-(CH_2)_{12}-CH=CH-$ $-CH(OH)-CH(NH_2)-CH_2OH$, eritritolii (butantetrolii sau tetritolii),

Tabela 46

Clasificarea alcoolilor

- **Alcooli**
  - **Saturați**
    - Alcanoli : $R-CH_2OH$
    - Ciclanoli (cicloli) : cichlohexanhexoli, $C_6H_6(OH)_6$
  - **Nesaturați**
    - Cu legătură dublă : $R-CH=CH-CH_2OH$
    - Cu legătură triplă : $R-C\equiv C-CH_2OH$
  - **Aromatici** : $Ar-CH_2OH$

$HOH_2C-C^*HOH-C^*HOH-CH_2OH$, *pentitolii*, $HOH_2C-(C^*HOH)_3-$ $-CH_2OH$, *hexitolii*, $HOH_2C-(C^*HOH)_4-CH_2OH$, *ciclohexandiolii* (*cis-* și *trans*-chinitolul), $C_6H_{10}(OH)_2$, *ciclohexanpentolii* (quercitolii), $C_6H_7(OH)_5$ și *ciclohexanhexolii* (inozitolii), $C_6H_6(OH)_6$.

Glicerina se obține industrial fie prin saponificarea trigliceridelor în cursul fabricării săpunului *a*, fie prin sinteză parțială pornindu-se de la propenă *b* (fig. 191) :

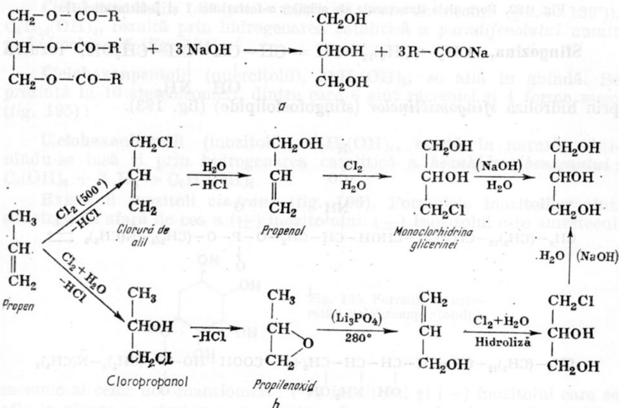
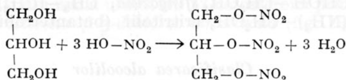


Fig. 191. Obținerea industrială a glicerinei :
a – prin saponificarea trigliceridelor ; *b* – prin sinteză parțială plecînd de la propen.

Glicerina este o substanță lichidă, incoloră, vîscoasă, cu gust dulce și solubilă în apă datorită caracterului hidrofil al hidroxililor din molecula acestui triol. Se utilizează în cosmetică, în industria farmaceutică, la fabricarea maselor plastice numite *gliptali* și a *triazotatului de glicerină*:



care este întrebuințat ca *vasodilatator coronarian* rapid în *cardiopatia ischemică* sub numele impropriu de *nitroglicerină*; impregnat pe kieselgur sau pe fulmicoton (Alfred Nobel, 1867) se folosește ca exploziv sub numele de *dinamită* în minerit. Prin esterificarea glicerinei cu acizi grași superiori și acid fosforic $O \leftarrow P(OH)_3$ rezultă *acizi fosfatidici* care sînt *α-fosfatidici* I și *β-fosfatidici* II, după poziția restului de acid fosforic în α și respectiv în β (fig. 192):

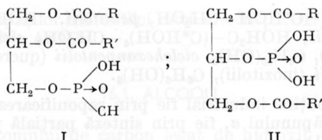


Fig. 192. Formulele structurale ale acizilor α-fosfatidici I și β-fosfatidici II.

Sfingozina, $CH_3-(CH_2)_{12}-CH=CH-CH(OH)-CH(NH_2)-CH_2OH$, rezultă prin hidroliza *sfingomielinelor* (sfingofosfolipide) (fig. 193).

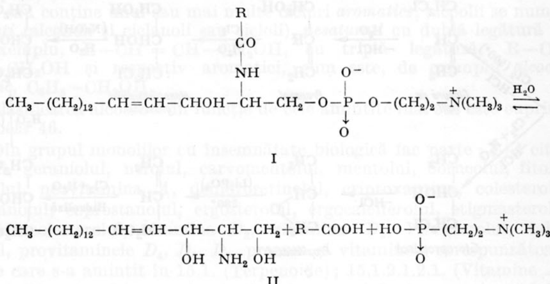


Fig. 193. Obținerea sfingozinei II prin hidroliza sfingomielinelor I.

Despre eritritoli și izomeria lor optică s-a amintit în 14, Izomerie optică și în figura 141.

Pentitolii, $HOH_2C-(C^*HOH)_3-CH_2OH$, au 3 C*, dintre care atomii de carbon 2 și 4 sînt cu structură identică, manifestînd izomerie optică:

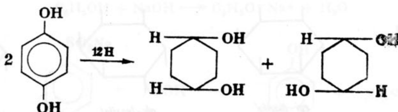


Fig. 194. Formarea amestecului de *cis*- și *trans*-chinito prin hidrogenarea catalitică a paradifenolului.

(+) și (−) *arabitolii* care provin prin reducerea *arabinozei*, precum și *xilitolul* și *adonitolul* care sînt inactivi prin compensație intramoleculară.

Hexitolii, $HOH_2C-(C^*HOH)_4-CH_2OH$, au 4 C*, dintre care 2 și 5, respectiv 3 și 4 sînt cu structuri identice. Dintre cei zece stereoizomeri posibili se cunosc (+) *manitolul*, (+) *sorbitolul*, (+) *iditolul* și *dulcitolul* inactiv, prin compensație intramoleculară, existenți în plante.

Tetrolii, pentolii și hexolii sînt cristalizați, solubili în apă și au gust dulce datorită numărului mare de hidroxili din molecule.

Ciclohexandiolii (*cis*-(*p.t.* = 100°) și *trans*-chinitolul (*p.t.* = 139°)), $C_6H_{10}(OH)_2$, rezultă prin hidrogenarea catalitică a *paradifenolului* numit și *hidrochinonă* (fig. 194).

Ciclohexanpentolii (quercitolii), $C_6H_7(OH)_5$, se află în ghindă. Se prezintă în 10 stereoizomeri, dintre care 6 sînt racemici și 4 forme *mezo* (fig. 195):

Ciclohexanhexolii (inozitolii), $C_6H_6(OH)_6$, există în natură, obținîndu-se însă și prin hidrogenarea catalitică a *hexahidroxibenzenului*: $C_6(OH)_6 + 3\ H_2 \rightarrow C_6H_6(OH)_6$.

Există 8 inozitoli *cis-trans* (fig. 196). Formulele inozitolilor sînt simetrice în afară de cea a (±) inozitolului. (±) Inozitolul este amestecul

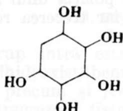


Fig. 195. Formula structurală a ciclohexanpentolului.

racemic al celor doi enantiomeri: (+) inozitolul și (−) inozitolul care se află în plante ca eteri monometilici cu formula moleculară $C_6H_6(OCH_3)_6$.

Mezo-inozitolul (*p.t.* 225°) se află în țesutul muscular și, de aceea, se mai numește *myo-inozitol*, precum și în plante. Acest hexaciclol este

un *factor de creștere* (Bios *I*) pentru unele microorganisme ca, de exemplu, drojdia de bere. Sarea de Ca sau de Mg a esterului trifosforic al *mezo*-inozitolului se numește *fitină* și se folosește ca medicament tonifiant în convalescență. Ultimul inozitol, *scilo*-inozitolul, este tot optic inactiv și se găsește în ghindă, nuca de cocos și în rinichii rechinului.

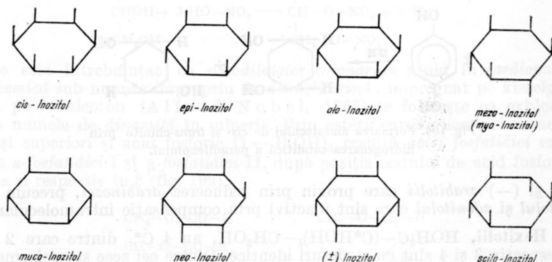
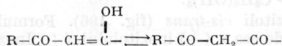


Fig. 196. Formulele structurale ale celor 8 izomeri *cis-trans* ai inozitolului.

16.2. ENOLI

Au formula generală R—CH = CHOH. Enolii, fiind instabili, se transformă în aldehide sau în cetone. De exemplu, *etenolul* (alcoolul vinilic), $CH_2 = CHOH$, care este cel mai simplu dintre enoli, nu poate fi izolat, deoarece se transformă prin *tautomerizare* în *etanal* (aldehidă acetică): $CH_2 = CHOH \rightarrow CH_3—CHO$.

Cînd la dubla legătură de care este legat hidroxilul HO se mai află alte grupări funcționale ca, de exemplu, gruparea carbonil >CO, carboxil —COOH, nitroil $—NO_2$ etc., enolul respectiv este mult mai stabil, avînd loc un echilibru între enolul respectiv și aldehida (sau cetona) formată:



Substanțele care diferă între ele prin poziția unui atom de H și a unei duble legături se numesc *tautomere*, iar trecerea reversibilă dintre ele poartă numele de *tautomerie ceto-enolică*.

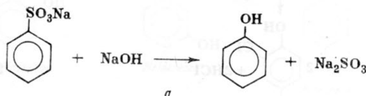
16.3. FENOLI

Astfel de substanțe conțin unul sau mai mulți hidroxili legați de un ciclu benzenic. Fenolii, după numărul hidroxililor din moleculă, sînt *monohidroxilici* (monofenoli) și *polihidroxilici* (polifenoli).

Fenolii se obțin fie prin topirea *sărurilor acizilor aromatici sulfonici* cu hidroxizi alcalini, fie prin *diazotarea sărurilor de diazoniu* (fig. 197 *a* și *b*).

Fenolii sînt cristalizați și au un miros neplăcut, caracteristic, spre deosebire de naftoli (α- și β-naftol) care sînt inodori. Solubilitatea în apă a fenolilor este mai mică decît a alcoolilor, iar în solvenți organici este mai mare, datorită restului benzenic care este hidrofob și organofil. Fenolii, avînd un caracter acid, dau cu hidroxizii alcalini săruri numite *fenoxizi* :





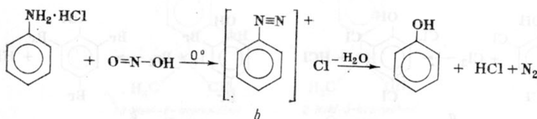


Fig. 197. Obținerea fenolului prin topirea benzensulfonatului de sodiu cu NaOH *a* și prin diazotarea sărurilor de diazoniu *b*.

care, prin tratare cu halogenoderivați, formează *eteri micști* :



Fenolul formează prin *clorurare* (fig. 198, *a*) un amestec de *ortoclorfenol* și *paraclorfenol*, 2, 4-*diclorfenol* și apoi 2, 4, 6-*triclorfenol*; prin bromurare (fig. 198, *b*) se formează un amestec de *ortobromfenol* și *parabromfenol*, 2,4-*dibromfenol* și la sfîrșit 2, 4, 6-*tribromfenol* care se prezintă sub forma unui precipitat alb (reacție de recunoaștere a fenolului).

Prin nitrarea fenolului se formează un amestec de *orto-nitrofenol* și *para-nitrofenol*, 2, 4-*dinitrofenol* și la sfîrșit 2, 4, 6-*trinitrofenol* (fig. 199). Acest trinitrofenol se numește și *acid picric*, deoarece caracterul său acid este mult amplificat de cele trei grupări nitro care, fiind *electronegativante*, determină desprinderea hidrogenului hidroxilic ca proton.

16.3.1. FENOLI MONOHIDROXILICI

În acest grup intră estrona, 17-β-estradiolul, estriolul, ecvilina, ecvilenina, dietilhidroxistilbenul și hexestrolul, despre care s-a vorbit în 15.1.3.4.1.2., precum și *fenolii toluenului* numiți *crezoli* (ortocrezol, metacrezol și paracrezol), *timolul* (3-metil-6-izopropilfenolul) și izomerul său de poziție, numit *carvacrol* (2-metil-5-izopropilfenol) (fig. 200).

Timolul (*p.t.* 52°) se află în uleiul de *Thymus vulgaris* („cimbru adevărat“ sau lămîioară) și este utilizat ca antiseptic.

Carvacrolul este lichid la temperatura obișnuită și se află în uleiul de chimion și de cimbru.

$$2\,C_6H_5OH + 2Cl_2 \rightarrow o\text{-}ClC_6H_4OH + p\text{-}ClC_6H_4OH + 2HCl$$

$$\xrightarrow{2Cl_2} 2\,C_6H_3Cl_2OH\ (2,4) + 2HCl$$

$$C_6H_3Cl_2OH + Cl_2 \rightarrow C_6H_2Cl_3OH\ (2,4,6) + HCl$$

a

$$2\,C_6H_5OH + 2Br_2 \rightarrow o\text{-}BrC_6H_4OH + p\text{-}BrC_6H_4OH + 2HBr$$

$$\xrightarrow{2Br_2} 2\,C_6H_3Br_2OH\ (2,4) + 2HBr$$

$$C_6H_3Br_2OH + Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3OH\ (2,4,6) + HBr$$

b

Fig. 198. Clorurarea și bromurarea fenolului :
a – clorurarea fenolului ; *b* – bromurarea fenolului.

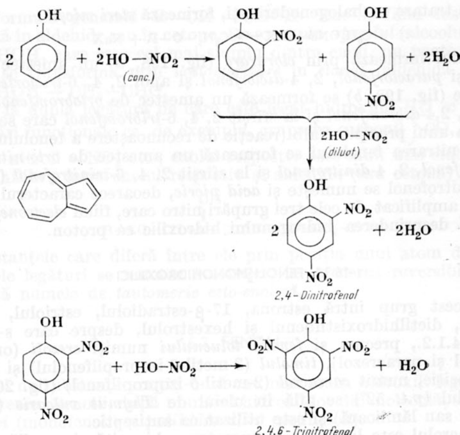


Fig. 199. Nitrarea fenolului.

16.3.2. FENOLI POLIHIDROXILICI

Principalii fenoli polihidroxilici sînt *difenolii* : *pirocatehina*, *rezorcina* și *hidrochinona* ; *trifenolii* : *pirogalolul*, *floroglucina* și *hidroxihidrochinona* ; *tetrahidroxibenzenul*, *pentahidroxibenzenul* și *hexahidroxibenzenul* (fig. 201).

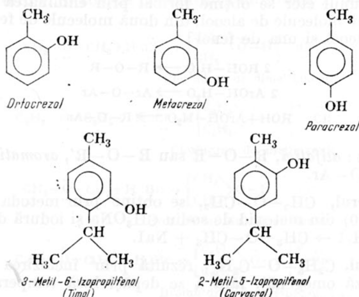


Fig. 200. Formulele structurale ale crezolilor, timolului și carvacrolului.

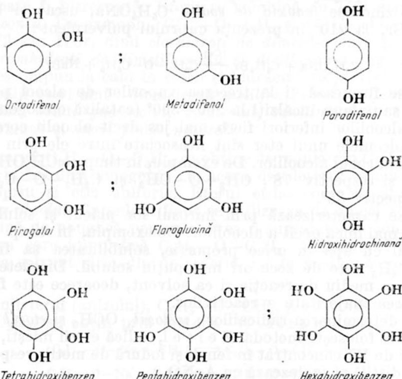
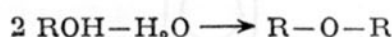


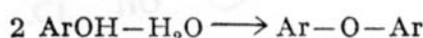
Fig. 201. Formulele structurale ale difenolilor, trifenolilor, tetrahidroxibenzenului, pentahidroxibenzenului și hexahidroxibenzenului.

17
ETERI

Molecula unui eter se obţine formal prin eliminarea unei molecule de apă din două molecule de alcool, din două molecule de fenol sau dintr-o moleculă de alcool şi una de fenol :



$$2\ ROH - H_2O \longrightarrow R-O-R$$



$$2\ ArOH - H_2O \longrightarrow Ar-O-Ar$$

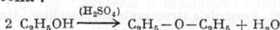


$$ROH + ArOH - H_2O \longrightarrow R-O-Ar$$

Eterii sînt : *alifatici*, R—O—R sau R—O—R′, *aromatici*, Ar—O—Ar şi micşti, R—O—Ar.

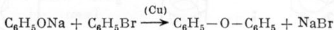
Dimetileterul, CH_3-O-CH_3, se obţine prin metoda A. Williamson (1850) din metoxid de sodiu CH_3ONa şi iodură de metil CH_3I : $CH_3ONa + CH_3I \rightarrow CH_3-O-CH_3 + NaI$.

Dietileterul, $C_2H_5-O-C_2H_5$, rezultă prin încălzirea etanolului cu H_2SO_4 (cataliză omogenă), fără a se depăşi însă temperatura de 140°, cînd se formează etenă :



$$2\ C_2H_5OH \xrightarrow{(H_2SO_4)} C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$$

Difenileterul, $C_6H_5-O-C_6H_5$, se obţine prin metoda F. Ullmann (1905), încălzindu-se *fenoxid de sodiu*, C_5H_5ONa, uscat şi bromură de fenil, $C_6H_5\ Br$, la 210° în prezenţa cuprului pulverulent :



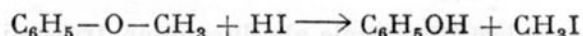
$$C_6H_5ONa + C_6H_5Br \xrightarrow{(Cu)} C_6H_5-O-C_6H_5 + NaBr$$

Eterii se formează şi la trecerea vaporilor de alcool peste Al_2O_3, TiO_2, ThO_2 sau alaun încălziţi la 200—300° (cataliză eterogenă).

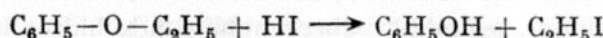
Eterii alcoolilor inferiori fierb mai jos decît alcoolii corespunzători, deoarece moleculele unui eter sînt neasociate între ele prin legături de hidrogen, ca în cazul alcoolilor. De exemplu, în timp ce CH_3OH şi C_2H_5OH fierb la 65° şi respectiv 78°, CH_3-O-CH_3 şi $C_2H_5-O-C_2H_5$ fierb la —24° şi respectiv 35°.

Eterii se caracterizează prin mirosul lor plăcut şi solubilitatea lor în apă mult mai mică decît a alcoolilor. De exemplu, în timp ce C_2H_5OH este miscibil cu apa în orice proporţie, solubilitatea sa fiind 100%, $C_2H_5-O-C_2H_5$ este de zece ori mai puţin solubil. Dietileterul anhidru se foloseşte ca mediu de reacţie şi ca solvent, deoarece este foarte stabil faţă de marea majoritate a reactivilor.

Pentru determinarea radicalilor : *metoxil* $\cdot OCH_3$ şi *etoxil* $\cdot OC_2H_5$ din eterii micşti se foloseşte metoda Zeisel, adică eterii micşti, Ar—O—R, sînt scindaţi de HI concentrat în fenoli şi iodură de metil, respectiv iodură de etil care distilă şi se dozează cu $AgNO_3$:



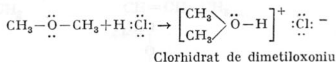
$$C_6H_5-O-CH_3 + HI \longrightarrow C_6H_5OH + CH_3I$$



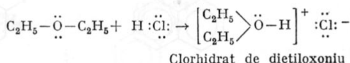
$$C_6H_5-O-C_2H_5 + HI \longrightarrow C_6H_5OH + C_2H_5I$$

Aceste reacţii de scindare a eterilor micşti sînt, de fapt, reacţii de *acidoliză*. Menţionăm că eterii aromatici Ar—O—Ar nu dau reacţia Z e i s e l.

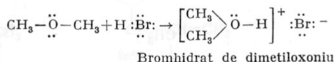
Eterii în contact cu aerul şi în prezenţa luminii dau prin autooxidare *peroxizi* care explodează în timpul distilării. Peroxizii sînt îndepărtaţi, spălîndu-se eterul cu o soluţie concentrată de $FeSO_4$ şi păstrîndu-se apoi



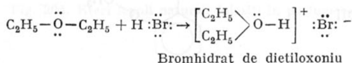
Clorhidrat de dimetiloxoniu



Clorhidrat de dietiloxoniu



Bromhidrat de dimetiloxoniu



Bromhidrat de dietiloxoniu

Fig. 202. Formarea unor săruri de dimetil — şi dietiloxoniu.

pe NaOH. Cu ajutorul unor *inhibitori* ca, de exemplu, *benzidina* autooxidarea poate fi întreruptă. Eterii se combină cu HCl sau HBr, dînd *săruri de oxoniu*. De exemplu, $CH_3—O—CH_3$ şi $C_2H_5—O—C_2H_5$ se combină cu HCl sau HBr, dînd *clorhidraţi de dimetil-oxoniu* şi *dietiloxoniu*, respectiv *bromhidraţi de dimetiloxoniu* şi *dietiloxoniu* (fig. 202). Aceste săruri se descompun la cald în eterii şi hidracizii respectivi.

Principalii eteri sînt : *dietileterul*, *metilfenileterul*, *etilfenileterul*, *nerolina*, *nerolina nouă*, *guaiacolul*, *veratrolul*, *vanilina*, 3,3′, 5,5′-*tetraiodtironina* (tiroxina) şi *eterii fenoli naturali*.

Dietileterul, $C_2H_5—O—C_2H_5$, se obţine de regulă din C_2H_5OH şi H_2SO_4 sub 140° prin cataliză omogenă. De aceea dietileterul se mai numeşte în mod impropriu şi eter sulfuric. Eterul etilic complet anhidrificat se numeşte *eter absolut*. Ca anhidrifiant se utilizează de obicei sodiul metalic tăiat în formă de panglică pentru a avea o suprafaţă de contact cît mai mare cu apa care impurifică $C_2H_5—O—C_2H_5$. Dietileterul se utilizează în chimie ca solvent şi mediu de reacţie, iar în medicină ca anestezic şi narcotic.

Metilfenileterul (anizolul), $C_6H_5—O—CH_3$, şi **etilfenileterul** (fenetolul), $C_6H_5—O—C_2H_5$, se obţin prin metoda W i l l i a m s o n:



$$C_6H_5—O—Na + CH_3I \longrightarrow C_6H_5—O—CH_3 + NaI$$



$$C_6H_5—O—Na + C_2H_5I \longrightarrow C_6H_5—O—C_2H_5 + NaI$$

Nerolina (metilnaftileterul sau eterul metilic al α-naftolului), $C_{10}H_7—$ $—O—CH_3$ (*p.t.* 72°) miroase a flori de portocal, în timp ce *etilnaftileterul*,

eterul etilic al α-naftolului, numit şi nerolină nouă (*p.t.* 37°), miroase a flori de salcîm. Pentru mirosul lor plăcut ambii eteri micşti se utilizează în parfumerie.

Guiacolul (eterul monometilic al pirocatehinei) (*p.t.* 31°) şi *veratrolul* (eterul dimetilic al pirocatehinei) (*p.t.* 22,5°) sînt întrebuinţaţi în tratamentul unor boli de plămîni.

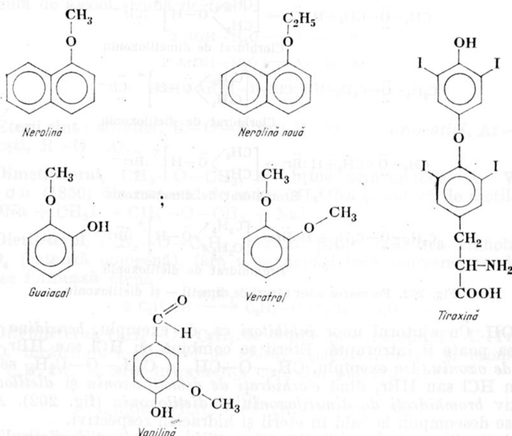


Fig. 203. Nerolinele, guaiacolul, veratrolul, vanilina şi tiroxina.

Vanilina (parahidroxi-metametoxi-benzaldehidă) se află în proporţie de 2% în fructul vaniliei.

Tiroxina (3,3′, 5,5′-tetraiodtironina) se află în glanda tiroidă, unde intră ca parte prostetică în alcătuirea hormonului tiroidian numit tireoglobulină.

Figura 203 cuprinde formulele structurale ale nerolinelor, guaiacolului, veratrolului, vanilinei şi tiroxinei.

Eterii fenoli naturali (fig. 204) se află în uleiurile esenţiale, extrase din unele plante prin antrenare cu vapori de apă: *estragolul* din uleiul de tarhon, de anason etc. *anetolul* din uleiul de anason, de *anason stelat* etc. *eugenolul* din uleiul de cuişoare, de *Cinamommum Ceylanicum* etc. *izoeugenolul* din uleiul nucii de muscat şi de *ylang-ylang*, *safrolul* din uleiul de sasafra şi de camfor şi *izosafrolul* din uleiul de ylang-ylang.

Eterii fenoli amintiţi mai sus au o catenă laterală nesaturată, *alilică*, formată din trei atomi de carbon, şi se folosesc în parfumerie.

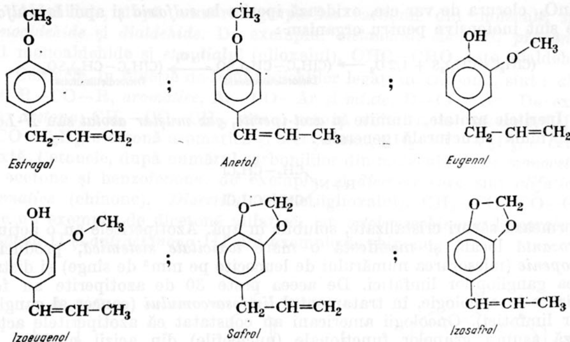
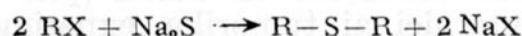


Fig. 204. Eteri fenoli naturali folosiți în parfumerie.

17.1. TIOETERI (SULFURI)

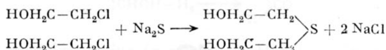
Se obțin prin interacțiunea chimică a halogenurilor de alchil cu sulfură disodică :



$$2\,RX + Na_2S \rightarrow R-S-R + 2\,NaX$$

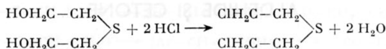
Tioeterii sînt lichide insolubile în apă care fierb mai sus decît eterii corespunzători. De exemplu, CH_3-S-CH_3 fierbe la 38° și $C_2H_5-S-C_2H_5$ la 91°, în timp ce CH_3-O-CH_3 fierbe la $-24°$ și $C_2H_5-O-C_2H_5$ la 35°.

Sulfura de bis- (β cloretil), sulfura de etil diclorurată, $(ClCH_2-CH_2)_2S$, cunoscută și sub numele de *iperită*, *gaz muștar*, *yperite*, *Lost*, se obține în reacția dintre *etilenclorhidrină* și *sulfură disodică*, cînd se formează *tiodiglicol* și clorură de sodiu :



$$\begin{matrix} HOH_2C-CH_2Cl \\ HOH_2C-CH_2Cl \end{matrix} + Na_2S \longrightarrow \begin{matrix} HOH_2C-CH_2 \\ HOH_2C-CH_2 \end{matrix}\!\!>S + 2\,NaCl$$

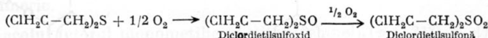
Tiodiglicolul rezultat trece în iperită în prezența HCl concentrat :



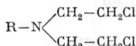
$$\begin{matrix} HOH_2C-CH_2 \\ HOH_2C-CH_2 \end{matrix}\!\!>S + 2\,HCl \longrightarrow \begin{matrix} ClH_2C-CH_2 \\ ClH_2C-CH_2 \end{matrix}\!\!>S + 2\,H_2O$$

Iperita este un lichid uleios care se dizolvă în grăsimi și solvenți organici. Datorită mirosului său se mai numește gaz muștar. Iperita a fost întrebuințată în primul război mondial în scopuri agresive (are acțiune vezicantă foarte puternică). Diferiți oxidanți ca, de exemplu,

$KMnO_4$, clorura de var etc. oxidează iperita la *sulfoxid* şi apoi la *sulfonă* care sînt inofensive pentru organism:

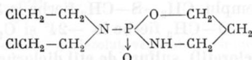


Iperitele azotate, numite şi *azot-iperite, gaz muştar azotat* sau *N-Lost,* au formula structurală generală:



şi formează săruri cristalizate, solubile în apă. Azotiperitele au o acţiune *necrozantă* locală şi manifestă o mare *toxicitate sistemică,* producînd *leucopenie* (micşorarea numărului de leucocite pe mm^3 de sînge) şi distrugerea ganglionilor limfatici. De aceea peste 30 de azotiperite au fost utilizate în oncologie, în tratamentul *limfosarcomului* (cancer al ganglionilor limfatici). Oncologii americani au constatat că azotiperitele acţionează asupra grupelor funcţionale (nucleofile) din acizii nucleici, cu precădere din acizii dezoxiribonucleici. Prin urmare, azotiperitele îndeplinesc rolul unor *agenţi alchilanţi* care generează legături între grupe funcţionale din aceeaşi moleculă de ADN (de exemplu, între grupa $-NH_2$ a adeninei şi un rest de H_3PO_4) sau din două molecule de ADN diferite (*cross linking effect*). Aceste schimbări structurale ale ADN determină o serie de modificări în metabolismul celular. Astfel se explică acţiunea *mutagenă* şi *antiproliferativă* a azotiperitelor.

Ciclofosfamida, endoxanul sau **citoxanul** (p.t. 47°) este unul dintre *inhibitorii* cei mai puternici ai tumorilor experimentale. Din endoxan prin hidroliză enzimatică se formează azotiperită. Formula endoxanului este:



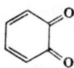
18

ALDEHIDE ŞI CETONE

Aldehidele şi cetonele sînt compuşi carbonilici care rezultă prin dehidrogenare din alcooli primari şi respectiv secundari. Aldehidele, în funcţie de radicalul legat de gruparea carbonil, sînt: *alifatice,* R−CHO, şi *aromatice,* Ar−CHO. De exemplu, H−CHO, CH_3-CHO, CH_3-CH_2- $-CHO$ sînt aldehide alifatice, iar C_6H_5-CHO este aldehidă aromatică.

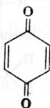
Aldehidele, după numărul grupărilor carbonil din moleculă sînt: *monoaldehide* și *dialdehide*. De exemplu, *metanalul*, *etanalul*, *propanalul* sînt monoaldehide și *etandialul* (glioxalul), OHC—CHO, este dialdehidă.

Cetonele, în funcție de felul radicalilor legați de carbonil, sînt: *alifatice*, R—CO—R, *aromatice*, Ar—CO—Ar și *mixte*, R—CO—Ar. De exemplu, *acetona*, CH_3—CO—CH_3, este o cetonă alifatică, *benzofenona*, C_6H_5—CO—C_6H_5, o cetonă aromatică și *acetofenona*, CH_3—CO—C_6H_5, o cetonă mixtă. Cetonele, după numărul carbonililor din moleculă sînt: *monocetone*, ca acetona și benzofenona, de exemplu, și *dicetone* care sînt *alifatice* și *aromatice* (chinone). *Diacetilul* (dimetilglioxalul), CH_3—CO—CO—CH_3, este un exemplu de dicetonă alifatică, iar *ortobenzochinona* I, *parabenzochinona* II și *antrachinona* III sînt exemple de chinone.



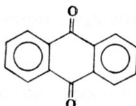
I

;



II

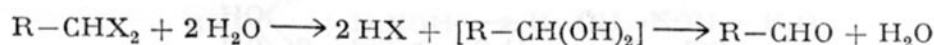
;



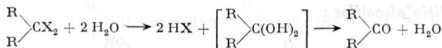
III

Aldehidele și cetonele se prepară prin:

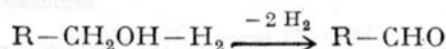
— *Hidroliza halogenderivaților la același atom de* C:

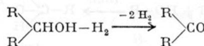

$$R-CHX_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,HX + [R-CH(OH)_2] \longrightarrow R-CHO + H_2O$$


$$Ar-CHX_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,HX + [Ar-CH(OH)_2] \longrightarrow Ar-CHO + H_2O$$


$$R_2CX_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,HX + [R_2C(OH)_2] \longrightarrow R_2CO + H_2O$$

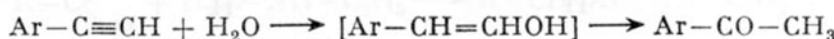
— *Dehidrogenarea alcoolilor primari respectiv secundari*:


$$R-CH_2OH-H_2 \xrightarrow{-2\,H_2} R-CHO$$


$$R_2CHOH-H_2 \xrightarrow{-2\,H_2} R_2CO$$

— *Adiția apei la alchine în mediu de* H_2SO_4 *și în prezența* $HgSO_4$ *drept catalizator* (reacția Kucerov):

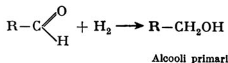

$$R-C\equiv CH + H_2O \longrightarrow [R-CH=CHOH] \longrightarrow R-CH_2-CHO$$


$$Ar-C\equiv CH + H_2O \longrightarrow [Ar-CH=CHOH] \longrightarrow Ar-CO-CH_3$$

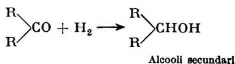
Aldehidele și cetonele inferioare sînt lichide la temperatura obișnuită, exceptînd H—CHO care este gazoasă, iar aldehidele și cetonele superioare sînt solide. Neavînd legături de H intermoleculare, aldehidele și cetonele fierb mai jos decît alcoolii corespunzători.

Reacții de adiție:

— *Adiția dihidrogenului:*

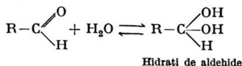


Alcooli primari

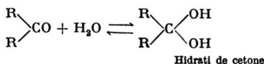


Alcooli secundari

— *Adiția apei:*

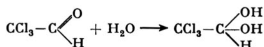


Hidrați de aldehide

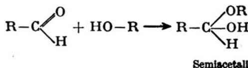


Hidrați de cetone

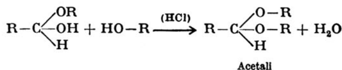
Adiția apei la *cloral* (aldehidă tricloracetică) este ireversibilă și se formează *hidrat de cloral* care se utilizează ca anestezic în fiziologia animalelor:



— *Adiția alcoolilor*:

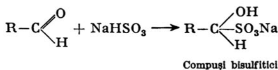


Semiacetali

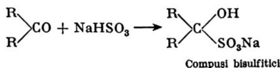


Acetali

— *Adiția* $NaHSO_3$:

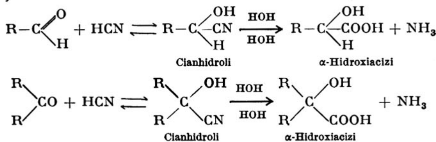


Compuși bisulfitici

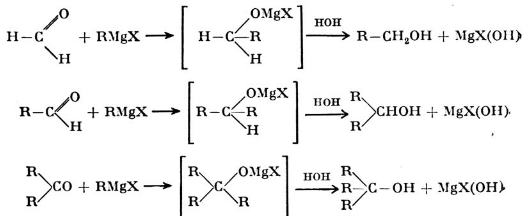


Compuși bisulfitici

— *Adiția* HCN:

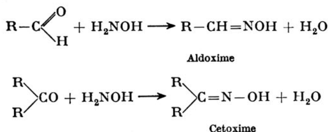


— *Adiția compușilor* G r i g n a r d:

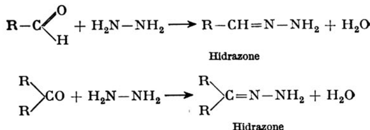


Reacții de condensare:

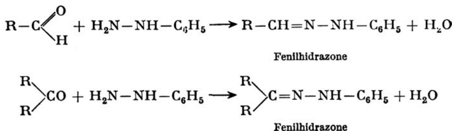
— *Condensarea cu hidroxilamină:*



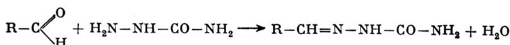
— *Condensarea cu hidrazină:*

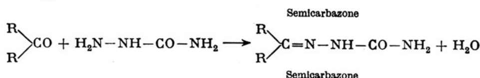


— *Condensarea cu fenilhidrazină:*

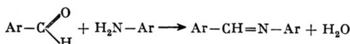


— *Condensarea cu semicarbazidă:*

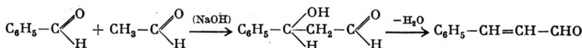




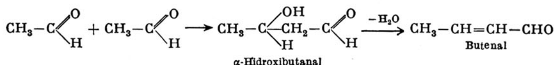
— *Condensarea aldehidelor aromatice cu amine aromatice* cu formare de *azometine* (baze S c h i f f):



— *Condensarea aldehidei benzoice cu acetaldehida în mediu bazic se numeşte aldolizare* de la numele *aldolului* (aldehidă-alcool) rezultat care trece în *aldehidă cinamică* (fenilpropenal):



— *Condensarea a două molecule de acetaldehidă se numeşte crotonizare de la numele aldehidei crotonice* rezultate, care se cunoaşte şi sub denumirea de *butenal:*

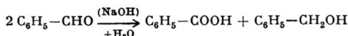


— *Prin condensarea* H—CHO *cu* NH_3 *se formează hexametilentetramină* (urotropină):



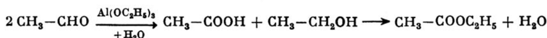
Urotropina a fost sintetizată de A. M. B u t l e r o v şi este folosită în medicină ca dezinfectant al căilor urinare.

— Prin reacţie C a n n i z z a r o se înţelege acea reacţie redox (disproporţionare), despre care s-a amintit în 1.3.2., în cursul căreia unele molecule de C_6H_5—CHO se oxidează la C_6H_5—COOH, pe seama altor molecule de benzaldehidă care sînt reduse în prezenţa NaOH la C_6H_5—CH_2OH:



Chimistul rus T i ş c e n k o, utilizînd (1906) $Al(OC_2H_5)_3$ ca agent de condensare, a realizat disproporţionarea catalitică şi a aldehidelor

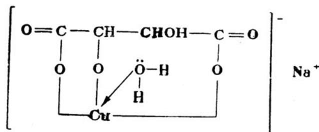
alifatice. Astfel, din CH_3-CHO în prezența $Al(OC_2H_5)_3$ se formează $CH_3-COOC_2H_5$:



$$2\,CH_3-CHO \xrightarrow[+H_2O]{Al(OC_2H_5)_3} CH_3-COOH + CH_3-CH_2OH \longrightarrow CH_3-COOC_2H_5 + H_2O$$

În cazul aldehidelor principalele reacții de identificare sînt reacțiile Fehling, Trommer și Tollens.

Pentru prima reacție se folosesc: reactivul Fehling I (soluție apoasă de $CuSO_4$) și reactivul Fehling II (soluție apoasă de tartrat dublu de potasiu și sodiu numit și sare Seignette, alcalinizată cu NaOH). La amestecarea celor doi reactivi se formează o combinație complexă, solubilă în apă, pe care o colorează în albastru:



și nu un precipitat albastru de $Cu(OH)_2$. Combinația complexă de mai sus, în care Cu este tetracoordinat, se descompune prin încălzire, rezultînd printre alte substanțe și CuO (negru). Dacă reacția de mai sus are loc în prezența unei aldehide R—CHO, aceasta din urmă este oxidată la R—COOH pe seama CuO care este redus în același timp la Cu_2O (roșu-cărămiziu).

Reactivul Trommer este o soluție apoasă de $CuSO_4$, alcalinizată cu NaOH, în care se formează compusul complex numit *tetrahidroxicuprat disodic*, $Na_2[Cu(OH)_4]$. Prin încălzirea acestui complex rezultă între altele CuO. Dacă în prezența acestui reactiv se află o aldehidă R—CHO, aceasta este oxidată la acid R—COOH pe seama CuO care este redus la Cu_2O.

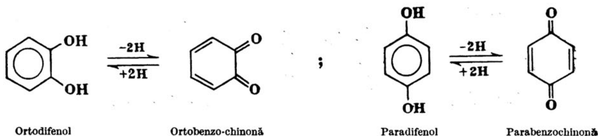
Reactivul Tollens este o soluție apoasă de *hidroxid diamminoargentic* $[Ag(NH_3)_2]$ OH. Prin încălzirea acestui reactiv în prezența unei aldehide aceasta este oxidată la acid carboxilic pe seama complexului de mai sus, care este redus la Ag metalic sub formă de oglindă.

Dintre monoaldehide cele mai însemnate sînt: *metanalul* (aldehida formică), H—CHO, *etanalul* (aldehida acetică), CH_3-CHO, *propenalul* (aldehida acrilică, acroleina), $CH_2=CH-CHO$, și *aldehida benzoică* (benzaldehida), C_6H_5-CHO, iar dintre dialdehide *etandialul* (glioxalul), OHC—CHO, și *metilglioxalul* (aldehida piruvică), $CH_3-CO-CHO$.

Dintre monocetone cele mai importante sînt: *propanona* (dimetilcetona), $CH_3-CO-CH_3$, *acetofenona* (metilfenilcetona), $C_6H_5-CO-CH_3$, *cloracetofenona*, $CH_2Cl-CO-C_6H_5$ (gaz lacrimogen) și *benzofenona* (difenilcetona), $C_6H_5-CO-C_6H_5$.

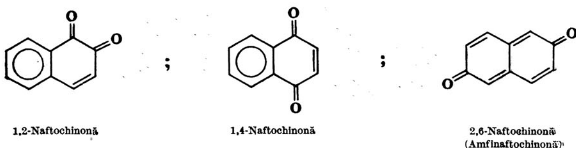
Diacetilul (butandiona), $CH_3-CO-CO-CH_3$ este cea mai simplă dintre dicetonele alifatice și *dibenzilul*, $C_6H_5-CO-CO-C_6H_5$, care se formează prin oxidarea *benzoinei* $C_6H_5-CO-CHOH-C_6H_5$ este cea mai simplă dintre dicetonele aromatice.

Chinonele sînt, de asemenea, dicetone aromatice. Ortodifenolul și paradifenolul, fiind reactivi, cedează cîte un atom de H din grupările HO, trecînd în așa-zisa *structură chinoidă*, care are numai 4 electroni π delocalizați ; astfel se formează *ortobenzochinonă* și respectiv *parabenzochinonă* :



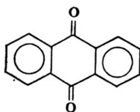
Ortodifenol Ortobenzo-chinonă Paradifenol Parabenzochinonă

De la naftalină se cunosc 3 *naftochinone* :



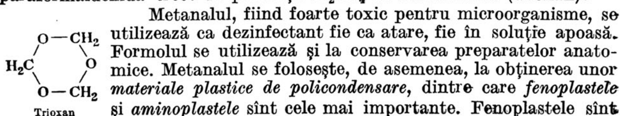
1,2-Naftochinonă 1,4-Naftochinonă 2,6-Naftochinonă (Amfinaftochinonă)

și de la antracen 4 antrachinone, dintre care cea mai însemnată este *antrendiona* (antrachinona):



utilizată la obținerea unor coloranți antrachinonici ca, de exemplu, 1,2-*dihidroxiantrachinona* sau *alizarina* și 2,3-*dihidroxiantrachinona* sau *histazarina*.

Metanalul, H—CHO, este un gaz cu miros înțepător care fierbe la —19° și se dizolvă în apă, dînd o soluție de 30—40% metanal, numită *formol* (formalină). Formolul este un amestec alcătuit din aldehidă formică, un hidrat, $H-CH(OH)_2$, și polimeri hidratați, $H-(CH_2O)_n-OH$. Prin evaporarea formolului în vacuum (vid) rămîne *paraformaldehida*, $(CH_2O)_n \cdot H_2O$ în care $n = 10-15$. La cald paraformaldehida trece în prezența H_2SO_4 în *trioximetilen* (trioxan):



Trioxan

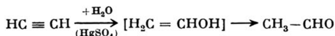
Metanalul, fiind foarte toxic pentru microorganisme, se utilizează ca dezinfectant fie ca atare, fie în soluție apoasă. Formolul se utilizează și la conservarea preparatelor anatomice. Metanalul se folosește, de asemenea, la obținerea unor *materiale plastice de policondensare*, dintre care *fenoplastele* și *aminoplastele* sînt cele mai importante. Fenoplastele sînt

rășini formate prin policondensarea aldehidei formice cu fenoli, iar aminoplastele prin policondensarea aceleiași aldehide cu uree $CO(NH_2)_2$, *melamină*[1], anilină $C_6H_5-NH_2$ și *cazeină* [2].

Fenoplastele se numesc și *bachelite*, după numele celui care le-a obținut (Baeckeland, 1907): bachelita *A* (rezolul), bachelita *B* (rezitolul) și bachelita *C* (rezita). Bachelitele servesc ca materiale izolante în electrotehnică și la confecționarea unor obiecte casnice (cutii, truse, ambalaje etc.)

Anumite produse de policondensare aldehidă formică-fenol se utilizează ca rășini schimbătoare de ioni sub formă de *cationiți*, deoarece conțin grupe fenolice HO—, a căror aciditate este mult amplificată de grupe carboxil, sulfonice etc., legate de ciclurile aromatice. Cationiții și alte rășini schimbătoare de ioni numite *anioniți* se utilizează atît în chimia anorganică (la dedurizarea apei și separarea lantanidelor) cît și în chimia organică (la purificarea melasei), precum și în urologie (la eliminarea calculilor în calculoza renală).

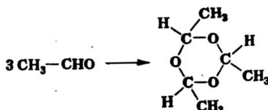
Etanolul, CH_3-CHO, este un lichid incolor, cu miros înțepător (*p.f.* 21°) care se obține prin hidratarea catalitică a acetilenei (reacția Kucerov):



$$HC \equiv CH \xrightarrow[(HgSO_4)]{+H_2O} [H_2C = CHOH] \longrightarrow CH_3-CHO$$

(Combinatul Chimic de la Ișalnița-Craiova și Uzinele chimice Rîșnov).

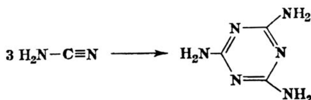
Ca și metanalul etanalul se trimerizează în prezența urmelor de acizi, dînd trimerul ciclic numit *paracetaldehidă* :



De subliniat este faptul că aldehidele aromatice și cetonele nu formează polimeri.

Benzaldehida, C_6H_5-CHO, este un lichid incolor, uleios (*p.f.* 180°), cu miros de migdale amare care se află în sîmburii acestora sub forma gli-

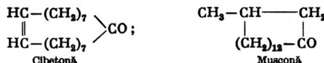
[1] Melamina (triciantriamida), $(H_2N-CN)_3$, se formează prin polimerizarea cianamidei $H_2N-C \equiv N$, cînd rezultă sub formă de trimer aromatic :



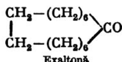
[2] Cazeina este cea mai însemnată *fosfoproteidă*. Se află în laptele de vacă sub formă de săruri de Ca, unde joacă rol de emulgator. Rășinile de cazeină se cunosc sub numele de *galalit* (gr. *gala, galaktos*, lapte + gr. *lithos*, piatră).

cozidei numite *amigdalină*[1]. De fapt migdalele amare miros a benzaldehidă. Aldehida benzoică serveşte la fabricarea colorantului numit *verde malachit* şi la parfumarea săpunului.

În organismul unor animale se află *cetone macrociclice*. Astfel, componenta principală a *cibetului*, secretat de *Vivera cibeta* (pisica de cibet care trăieşte în Etiopia) se numeşte *cibetonă*, iar componenta principală a moscului secretat de *Moschus moschiferus* (mosc) este cunoscută sub numele de *musconă*



Cetonele macrociclice de mai sus au fost obţinute şi prin sinteză (V. Prelog; A. Stoll) şi se utilizează în parfumerie. Sub numele de



exaltonă se utilizează în parfumerie *ciclopentandecanona* obţinută, de asemenea, pe cale sintetică, a cărei formulă structurală este reprezentată mai sus.

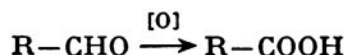
19

ACIZI CARBOXILICI

Gruparea carboxil, —COOH, este mixtă, fiind formată dintr-o grupare carbonil şi o grupare hidroxil (*carb*onil + hidr*oxil* = carboxil). După numărul carboxililor din moleculă, acizii carboxilici sînt *mono*- şi *policarboxilici*. Tabela 47 cuprinde principalii acizi monocarboxilici saturaţi şi tabela 48 principalii acizi *di*- şi policarboxilici.

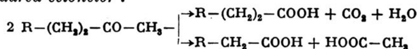
Acizii monocarboxilici saturaţi se obţin prin:

— *Oxidarea aldehidelor*:



[1]Amigdalina (descoperită de Robiquet în 1830, sintetizată de R. Kuhn şi independent de Haworth în 1924, se află în migdalele amare şi în sîmburii de cireşe, prune, piersici, caise etc., de unde se extrage cu dietileter. Cristalizează în foiţe (*p.t.* 215°) levogire. Prin hidroliză acidă o moleculă de amigdalină dă două molecule de (+) glucoză, una de C_6H_5-CHO şi una de HCN. Aceiaşi produşi se formează din amigdalină sub acţiunea *emulsinei* care este, de fapt, un amestec de enzime, între care predomină β-glucozidaza. O enzimă din tubul digestiv al melcului hidrolizează amigdalina, dînd *genţiobioza*. Prin urmare, amigdalina naturală este β-genţiobiozida nitrilului acidului (—) mandelic.

— *Oxidarea cetonelor:*



$$2\ R-(CH_2)_2-CO-CH_3 - \begin{cases} \rightarrow R-(CH_2)_2-COOH + CO_2 + H_2O \\ \rightarrow R-CH_2-COOH + HOOC-CH_3 \end{cases}$$

Tabela 47

Principalii acizi monocarboxilici saturați

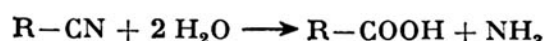
Acizi cu catenă normală:		p.t, °C	p.f, °C 760 torr
Acid formic	$H-COOH$	+ 8,4	100,5
Acid acetic	CH_3-COOH	+ 16,6	118,2
Acid propionic	CH_3-CH_2-COOH	− 22	141,1
Acid butiric	$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	− 7,9	163,5
Acid valerianic	$CH_3-(CH_2)_3-COOH$	− 34,5	186,3
Acid capronic	$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	− 3,9	206
Acid enantic	$CH_3-(CH_2)_5-COOH$	− 7,5	223
Acid caprilic	$CH_3-(CH_2)_6-COOH$	+ 16,3	240
Acid pelargonic	$CH_3-(CH_2)_7-COOH$	12,3	255,6
Acid caprinic	$CH_3(CH_2)_8-COOH$	31,3	270
Acid lauric	$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$	44	299
Acid miristic	$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$	54,4	122/1 torr
Acid palmitic	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	62,8	139/1 torr
Acid stearic	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	70	160/1 torr
Acid arahic	$CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$	75,3	206/1 torr
Acid behenic	$CH_3-(CH_2)_{20}-COOH$	80	306/60 torr
Acizi cu catenă ramificată:			
Acid izobutiric	$(CH_3)_2CH-COOH$	− 47	154,3
Acid izovalerianic	$(CH_3)_2CH-CH_2-COOH$	− 37,6	176,7
Acid metiletilacetic	$CH_3CH(C_2H_5)-COOH$	—	177
Acid trimetilacetic	$(CH_3)_3C-COOH$	+ 35,3	163,7
Acizi aromatici:			
Acid benzoic	C_6H_5-COOH	+121,7	249,2
Acid ortotoluic	$CH_3-C_6H_4-COOH$	104	259
Acid metatoluic	$CH_3-C_6H_4-COOH$	110	263
Acid paratoluic	$CH_3-C_6H_4-COOH$	180	275
Acid α-naftoic	$C_{10}H_7-COOH$	160	—
Acid β-naftoic	$C_{10}H_7-COOH$	184	—

Tabela 48

Principalii acizi di- şi policarboxilici

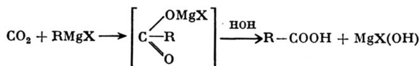
Numele acidului	p.t, °C	Solubilitatea în H_2O la 20°, în %	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^6$
Acid oxalic HOOC—COOH	189,5	8,60	5 900	64
Acid malonic $HOOC-CH_2-COOH$	135,6	73,50	149	2
Acid succinic $HOOC-(CH_2)_2-COOH$	185	5,80	6,40	3,30
Acid glutaric $HOOC-(CH_2)_3-COOH$	97,5	64	4,50	3,80
Acid adipic $HOOC-(CH_2)_4-COOH$	153	1,50	3,80	3,90
Acid pimelic $HOOC-(CH_2)_5-COOH$	105	5	3,30	3,80
Acid suberic $HOOC-(CH_2)_6-COOH$	140	0,16	3	4
Acid acelaic $HOOC-(CH_2)_7-COOH$	108	0,24	2,80	4
Acid sebacic $HOOC-(CH_2)_8-COOH$	134	0,10		
Acid ftalic (*o*) $C_6H_4(COOH)_2$	213		121	
Acid izoftalic (*m*) $C_6H_4(COOH)_2$	300		28.70	
Acid tereftalic (*p*)$C_6H_4(COOH)_2$	f. înalt			
Acid hemimelitic (vic.) $C_6H_3(COOH)_3$	anh. 185			
Acid trimelitic (asim.) $C_6H_3(COOH)_3$	anh. 216			
Acid trimezic (sim.) $C_6H_3(COOH)_3$	350			
Acid melitic $C_6(COOH)_6$	288			

— *Saponificarea nitrililor* :



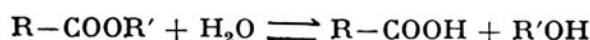
$$R-CN + 2\,H_2O \longrightarrow R-COOH + NH_3$$

— *Adiţia compuşilor* Grignard *la* CO_2 :



$$CO_2 + RMgX \longrightarrow \left[C \begin{matrix} OMgX \\ R \\ O \end{matrix} \right] \xrightarrow{HOH} R-COOH + MgX(OH)$$

— *Hidroliza esterilor*



$$R-COOR' + H_2O \rightleftharpoons R-COOH + R'OH$$

Acizii monocarboxilici saturaţi aciclici se mai numesc în mod impropriu *acizi graşi*. Astfel de acizi sînt lichizi pînă la acidul lauric, care este primul dintre acizii graşi în stare solidă. Moleculele acestor acizi se orientează la dizolvarea în apă cu carboxilul spre acest solvent (fig. 205). Solubilitatea lor în apă este maximă la primii trei acizi monocarboxilici saturaţi (formic, acetic, propionic) şi se micşorează odată cu creşterea numărului

atomilor de C din moleculă pînă la $CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$, la care este practic nulă. $H-COOH$ şi CH_3-COOH au miros înţepător, acizii graşi mijlocii (C_4-C_{10}) au un miros de transpiraţie, iar cei superiori sînt inodori. Figura 206 reprezintă aşezarea în zigzag în reţeaua cristalină a atomilor de C din catena unui acid monocarboxilic saturat (A. Müller şi S. H. Pipe, pe cale roentgenografică, 1938).

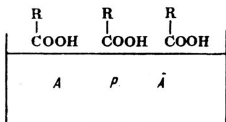


Fig. 205. Orientarea moleculelor acizilor monocarboxilici saturaţi cu gruparea carboxil spre apă.

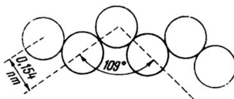


Fig. 206. Aşezarea în zigzag în reţeaua cristalină a atomilor de C din catena unui acid monocarboxilic saturat.

Moleculele acidului stearic sînt paralele între ele în reţeaua cristalină ca în figura 207. Metilii sînt uniţi între ei prin legături van der Waals şi carboxilii prin legături de H. De aceea *clivajul cristalelor* de acid stearic are loc în *zona metililor*.

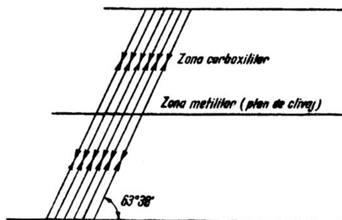


Fig. 207. Aşezarea moleculelor acidului stearic în reţeaua sa cristalină.

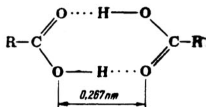


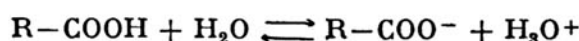
Fig. 208. Reprezentarea schematică a dimerului unui acid monocarboxilic saturat.

Punctele de fierbere ale acizilor carboxilici sînt anormal de ridicate tocmai datorită asocierii lor moleculare (dimerizare) prin legături de H intermoleculare : (fig. 208).



$$(R-COOH)_2 \rightleftharpoons 2\ R-COOH$$

Acizii carboxilici în soluţie apoasă sînt puţin ionizaţi, echilibrul protolitic fiind mult deplasat spre stînga :



$$R-COOH + H_2O \rightleftharpoons R-COO^- + H_3O^+$$

Constanta de echilibru K a acestei reacţii se numeşte *constantă de aciditate* şi depinde exclusiv de temperatură. În locul ei se utilizează de obicei *constanta termodinamică de aciditate*, adică acea constantă de echilibru căreia i-au fost aplicate unele corecţii, potrivit teoriei lui P. D e b y e şi E. H ü c k e l privind electroliţii tari[1]. Corectarea amintită este neapărat necesară pentru ca abaterile constantei de aciditate K de la legea acţiunii maselor, determinate de interacţiunile electrice ale ionilor, să fie anihilate.

Constanta de aciditate K este folosită de obicei sub forma logaritmului ei negativ ($-\lg K = pK$) care se numeşte *exponent al acidităţii.*

Constantele termodinamice de aciditate la 25° ale H—COOH, CH_3—COOH şi C_6H_5—COOH sînt:

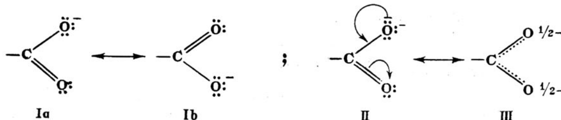
$$K_{H-COOH} = 17{,}7.10^5,\ K_{CH_3-COOH} = 1{,}75.10^5 \text{ şi } K_{C_6H_5-COOH} = 6{,}3.10^5.$$

Prin urmare, H—COOH este mult mai tare decît omologii săi superiori, a căror tărie este în medie în jur de $1{,}3 \cdot 10^5$, iar C_6H_5—COOH şi ceilalţi acizi aromatici sînt mai tari decît cei alifatici.

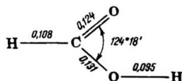
Dintre acizii dicarboxilici acizii oxalic, malonic şi ftalic (*o*) sînt cei mai tari (v. tab. 48).

19.1. REZONANŢA IONULUI DE CARBOXILAT

În ionul de carboxilat electronii şi sarcina electrică sînt distribuiţi uniform. Acest fapt este reprezentat prin structurile limită (I*a* şi II*b*) sau prin formulele II sau III:



Prin intermediul *metodei microundelor* care este cea mai exactă dintre metodele de măsurare a distanţelor interatomice, R. G. L e r n e r şi colab. au determinat (1957) următoarele valori exprimate în nanometri în cazul moleculei de H—COOH:



Unghiul OCO este de 124°18′ (mai mare decît valoarea teoretică 120°), datorită respingerii sterice dintre atomii de O, distanţa dintre ei (0,226 nm) fiind mai mică decît suma legăturilor v a n d e r W a a l s, iar unghiul CHO este de 107°48′. Molecula respectivă este plană, deoarece bariera de energie a rotaţiei grupei O—H în jurul legăturii C—O fiind foarte mare (17 kcal/mol), rotaţia respectivă nu are loc.

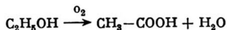
---

[1] Conform acestei teorii orice ion — indiferent de tăria electrolitului din care provine — polarizează în jurul lui în soluţie ioni de semn contrar.

19.2. ACIZI MONOCARBOXILICI

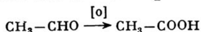
Acidul formic, H—COOH, este un lichid incolor, cu miros înţepător, existent în furnici (de la care îi provine numele) în acele verzi de pin şi brad, precum şi în frunzele de urzică. Astfel se explică acţiunea lor iritantă asupra pielii. Este utilizat în tăbăcărie la decalcifierea pieilor şi în industria textilă.

Acidul acetic, CH_3—COOH, format prin oxidarea enzimatică a C_2H_5OH în prezenţa unor microorganisme din genul *Bacterium acidi*:



$$C_2H_5OH \xrightarrow{O_2} CH_3-COOH + H_2O$$

cînd se obţine aşa-numitul *oţet de vin*, prin distilarea uscată a lemnului cînd rezultă aşa-zisul *oţet de lemn* sau din etanal prin oxidare:



$$CH_3-CHO \xrightarrow{[O]} CH_3-COOH$$

în stare anhidră se numeşte acid acetic *glacial*, deoarece cristalizează la 16,6° şi se utilizează ca solvent în farmacie şi la conservarea unor alimente (murături). Principalii acetaţi sînt cei de plumb şi de aluminiu. De exemplu, *triacetatul de aluminiu*, Al $(CH_3—COO)_3$, hidrolizabil, *diacetatul de aluminiu monobazic*, Al $(CH_3—COO)_2(OH)$, solubil în apă, şi *acetatul de aluminiu dibazic* Al $(CH_3—COO)$ $(OH)_2$, insolubil în acest solvent. Aceşti acetaţi se folosesc ca mordanţi în vopsitorie şi la *hidrofugarea* fibrelor în industria textilă.

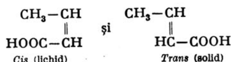
Acidul n-butiric, $CH_3—(CH_2)_2$—COOH, există în unt. Acizii **capronic** (C_6), **caprilic** (C_8), **caprinic** (C_{10}) se află în untul de vacă, de capră şi respectiv de nucă de cocos, **lauric** (C_{12}) în fructele de **Laurus nobilis** (dafin), **palmitic** (C_{16}) şi **stearic** (C_{18}) în *gliceride* sub formă de esteri simpli sau micşti ai glicerolului.

Acidul pelargonic, $CH_3—(CH_2)_7$—COOH, din uleiul de *Pelargonium roseum* (muşcată) este cel mai însemnat dintre acizii cu catenă normală dar cu număr impar de atomi de C.

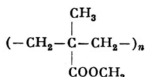
Acidul i-butiric, $(CH_3)_2$CH—COOH, există în rădăcina de *Arnica montana* şi acidul *i-valerianic*, $(CH_3)_2$ CH—CH_2—COOH, în rădăcinile de *Valeriana officinalis* (odolean) şi de *Angelica arhangelica* (anghelică); ultimul acid este utilizat împotriva unor tulburări cardiace.

Acidul benzoic, C_6H_5—COOH, se utilizează în dermatologie, iar benzoatul de sodiu, $Na(C_6H_5—COO)$ în medicină şi drept conservant alimentar.

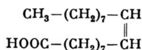
Din grupul acizilor monocarboxilici *nesaturaţi* fac parte: acidul *acrilic* (propenoic), CH_2 = CH—COOH, acizii *crotonici* (*cis* şi *trans*):



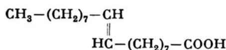
acidul *metacrilic* (metilacrilic), $CH_3-CH=CH-COOH$, al cărui ester metilic se prezintă sub forma unui polimer macromolecular filiform numit *polimetacrilat de metil* (*plexiglass* sau *sticlă plexi*)



acizii 9-*octadecenoici* (*cis* şi *trans*) acidul *oleic*, lichid (*cis*):



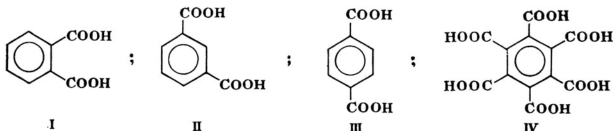
şi acidul *elaidinic*, solid (*trans*):



19.3. ACIZI DICARBOXILICI

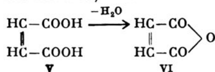
Dintre acizii dicarboxilici amintim: acidul *oxalic*, $HOOC-COOH \cdot H_2O$, existent liber în *Aspergillus niger* şi sub formă de *oxalat acid de potasiu*, KHC_2O_4, în *Rumex acetosa* (măcriş) şi *Oxalis acetosella* (măcrişul iepurelui). Oxalaţii alimentari se depun în rinichi în calculoza renală oxalică sub formă de calculi renali. Eliminarea acestor calculi se face de obicei prin dizolvarea lor cu ajutorul unor ape minerale (Olăneşti, Căciulata, Călimăneşti etc.), al unor răşini schimbătoare de ioni şi al unor medicamente (nefrolit, cistenal, rovatinex etc.) sau în ultimă instanţă pe cale chirurgicală; acidul *malonic*, $HOOC-CH_2-COOH$ şi acidul *succinic*, $HOOC-(CH_2)_2-COOH$, existent în chihlimbar (succinum) şi în organismul animal, unde ia parte la ciclul K r e b s[1] (ciclul acidului citric sau al citratului) împreună cu alţi acizi (*citric*, *izocitric*, *oxalilsuccinic*, *α-cetoglutaric*, *fumaric* şi *malic*).

Din grupul acizilor di- şi policarboxilici aromatici amintim acizii *ftalic*, I, *izoftalic*, II, *tereftalic*, III, şi *melitic*, IV:

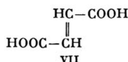


[1] Ciclul K r e b s reprezintă *placa turnantă* a metabolismului atît în privinţa oxidării finale a principiilor alimentare cît şi în ceea ce priveşte funcţiile de sinteză. Pentru declanşarea acestui ciclu este necesar acidul acetic activat (acetil-coenzima *A*).

iar din grupul acizilor dicarboxilic nesaturaţi fac parte: acidul *maleic* (*cis*), V, care dă anhidridă maleică, VI:



şi acidul *fumaric* (*trans*), VII, care nu se anhidrifică datorită unui *impediment steric* (distanţa mare dintre carboxili):



Menţionăm că despre acizii oleic, elaidiinic, maleic şi fumaric s-a amintit şi în 14., Izomerie geometrică.

20

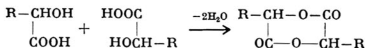
HIDROXIACIZI

În acest grup intră *acizii alcoolici* şi *acizii fenolici*.

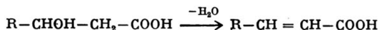
20.1. ACIZI ALCOOLICI

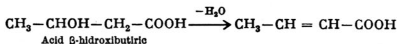
După numărul hidroxililor şi carboxililor din moleculele lor acizii alcoolici sînt: *monohidroxiacizi monocarboxilici*, ca *acidul hidroxiacetic* (glicolic), $HOH_2C-COOH$, şi *acidul α-hidroxipropionic* (lactic), $CH_3-C^*HOH-COOH$, *monohidroxiacizi dicarboxilici*, ca *acidul hidroxisuccinic* (malic), $HOOC-CH_2-C^*HOH-COOH$, *polihidroxiacizi monocarboxilici* (aldonici), ca acidul *dihidroxipropionic* (gliceric), $HOH_2C-C^*HOH-COOH$, şi compuşi analogi superiori, ca $HOH_2C-(C^*HOH)_n-COOH$, *dihidroxiacizi dicarboxilici*, ca *acidul dihidroxisuccinic* (tartric), $HOOC-C^*HOH-C^*HOH-COOH$, *tetrahidroxiacizi dicarboxilici*, ca *acizii zaharici*, $HOOC-(C^*HOH)_4-COOH$ etc.

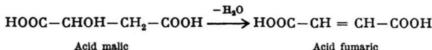
Cei mai mulţi dintre acizii alcoolici sînt cristalizaţi şi uşor solubili în apă. Prin distilare α-hidroxiacizii formează *lactide* şi apă:



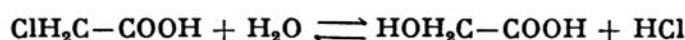
iar β-hidroxiacizii prin încălzire în prezența H_2SO_4 dau *acizi nesaturați* și apă:



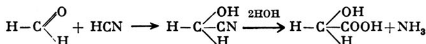




Acidul hidroxibutiric, (glicolic), $HOH_2C-COOH$, existent în struguri necopți și mai ales în sfeclă, se obține pe cale sintetică prin hidroliza *acidului monocloracetic*:



sau prin adiția HCN la aldehida formică:

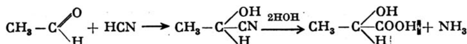


Acidul hidroxipropionic (lactic), $CH_3-C^*HOH-COOH$, avînd un C*, se prezintă în doi antipozi optic activi: acidul $D(+)$ lactic (dextrogir) și acidul $D(-)$lactic (levogir), precum și forma racemică $D(+)$, numită și acid lactic de fermentație. Acesta din urmă este optic inactiv prin compensație intermoleculară și se formează din glucoză, zaharoză, lactoză etc. sub acțiunea enzimelor pe care le produc bacteriile de acid lactic (*Bacillus acidi lactis* și *Bacillus delbruckii*). Forma racemică există, de asemenea, în lapte acru (S c h e e l e, 1780), varză acră și murături. Glucoza fermentează conform ecuației:



care reprezintă global fermentația lactică a acestei monozaharide.

Acidul $D(\pm)$ lactic (*p.t.* 18°) se obține și prin adiția HCN la CH_3- $-CHO$:



Acidul L $(+)$ lactic există în zeama de carne (B e r z e l i u s, 1808).

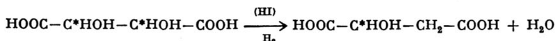
Acidul β-hidroxibutiric, $CH_3-C^*HOH-CH_2-COOH$, avînd un C*, se prezintă în doi antipozi optic activi și o formă racemică. Antipodul lui levogir există alături de acidul β-*cetobutiric* (acetilacetic), $CH_3-CO-CH_2-$ $-COOH$, în urina bolnavilor de diabet zaharat.

Acidul ricinoleic, $CH_3-(CH_2)_5-CHOH-CH_2-CH{=}CH-(CH_2)_7-$ $-COOH$, se formează prin saponificarea uleiului de ricin, fiind unicul hidroxiacid din uleiurile vegetale.

Acidul mandelic (α-hidroxifenilacetic), $C_6H_5-C^*HOH-COOH$, avînd un C*, se prezintă în doi antipozi optic activi şi o formă racemică : acidul (+) mandelic, acidul (—) mandelic şi acidul (±) mandelic. Glicozida numită amigdalină din migdalele amare este — după cum s-a amintit în 18, Benzaldehida, o combinaţie între genţiobioză şi cianhidrolul acidului (—) mandelic.

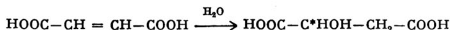
Acidul hidroxisuccinic (malic), $HOOC-C^*HOH-CH_2-COOH$, avînd un C*, se prezintă în doi antipozi optic activi şi o formă racemică.

Acidul (+) malic se obţine fie prin scindarea acidului (±) malic cu ajutorul sărurilor *diastereoizomere*, ca de exemplu *sarea* de *cinconină*, prin reducerea acidului (+) tartric la 130° cu HI :



$$HOOC-C^*HOH-C^*HOH-COOH \xrightarrow[H_2]{(HI)} HOOC-C^*HOH-CH_2-COOH + H_2O$$

sau prin acţiunea *fumarazei* asupra acidului fumaric sau maleic :



$$HOOC-CH=CH-COOH \xrightarrow{H_2O} HOOC-C^*HOH-CH_2-COOH$$

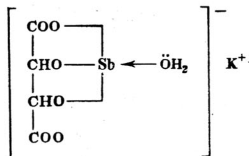
Acidul (—) malic există în fructele necoapte (mere, agrişe), în fructele de *Sorbus aucuparia* (scoruş de munte) etc.

Acidul dihidroxisuccinic (tartric), $HOOC-C^*HOH-C^*HOH-COOH$, avînd doi C* cu structură identică, se prezintă în patru forme stereoizomere : doi enantiomeri : acidul (+) tartric şi acidul (—) tartric, acidul (±) tartric (racemic) şi acidul *mezotartric*, inactiv prin compensaţie intramoleculară.

Acidul (+) tartric se obţine industrial din tartrat acid de potasiu, $KHC_4H_4O_6$ (tartru, tirighie, weinstein, piatră de vin).

Acidul (+) tartric şi acidul (±) tartric se află în vin. Acidul (—) tartric se obţine din cel racemic prin scindare cu ajutorul metodelor generale amintite. Acest antipod cristalizează cu două molecule de H_2O.

Acidul tartric se foloseşte în industria alimentară şi în vopsitoria textilă. Sărurile lui se numesc tartraţi. În afară de tartratul acid de K, amintit mai sus, principalii tartraţi sînt : (+) *tartratul de potasiu*, $K_2C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$, (+) *tartratul de potasiu şi sodiu*, $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4\,H_2O$ (sare Seignette), (+) *tartratul de sodiu şi amoniu*, $NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, *tartratul de calciu*, $CaC_4H_4O_6 \cdot H_2O$, şi *tartratul de potasiu şi antimonil* (emeticul), utilizat ca *vomitiv* în medicină :



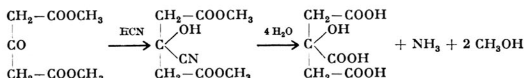
Acidul hidroxitricarbalilic (citric):

CH_2-COOH / $C(OH)(COOH)$ / CH_2-COOH

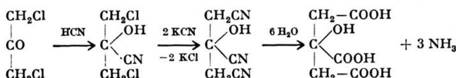
există pînă la 10% în zeama de lămîie, în coacăze, smeură, sfeclă, leguminoase. Se obţine în prezent pe cale fermentativă utilizîndu-se drept substrat zahăr, zahăr invertit sau melasă şi tulpini de *Citromyces* sau mucegaiuri din *Penicillium* şi *Aspergillus*. Acest acid joacă un rol esenţial în ciclul Krebs despre care s-a amintit.

Structura acidului citric s-a dovedit prin sinteza acestui acid hidroxitricarboxilic, plecînd de la:

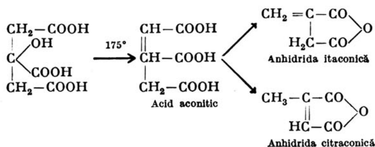
— *Esterul dimetilic al acidului acetondicarboxilic*:



— *Dicloracetona simetrică*:

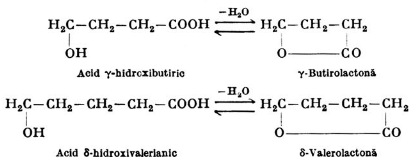


Acidul citric prin distilare uscată dă *anhidridă itaconică* şi *anhidridă citraconică* (metilmaleică):

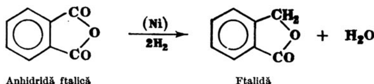


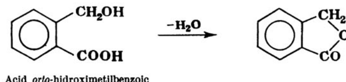
20.1.1. LACTONE

Esterii intramoleculari ciclici ai hidroxiacizilor se numesc *lactone*, cele mai stabile dintre acestea fiind γ- şi δ-lactonele: γ-*butirolactona*:

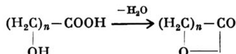


Lactona acidului *orto-hidroximetilbenzoic* se numește *ftalidă* :





Lactonele inferioare sînt lichide solubile în apă. Lactonele *macrociclice*, obținute pe cale sintetică, provin de la ω-hidroxiacizi cu 9—17 atomi de C în moleculă :

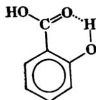


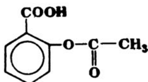
Lactonele macrociclice miros a mosc natural și se folosesc în parfumerie Un exemplu de lactonă macrociclică este *exaltolida*, adică lactona acidului 15-hidroxipentadecanoic, izolată din uleiul extras din rădăcina de *Angelica arhangelica* (anghelică).

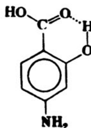
20.2. ACIZI FENOLICI

Principalii acizi fenolici sînt : acizii *orto-*, *meta-* și *para-hidroxibenzoic*, *galic* și *meta-galoilgalic* (digalic).

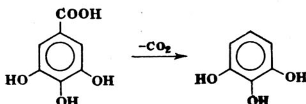
Acidul orto-hidroxibenzoic (salicilic) (*p.t.* 157°) are un ciclu chelatic și există în florile de *Matricaria chamomilla* (mușețel), *Spirea ulmaria* (crețuscă) etc. și sub formă de ester metilic în unele uleiuri esențiale (cuișoare, tuberoze etc.). Acidul salicilic se utilizează ca bactericid în dermatologie și la conservarea unor alimente. Salicilatul de metil este utilizat ca antireumatic, *acidul acetilsalicilic* ca antipiretic și acidul *para*-aminosalicilic (P.A.S) ca tuberculostatic.



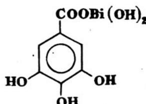




Acidul galic (pirogalolcarboxilic) există în *gale* (gogoşi de ristic), în coaja de stejar şi în unele taninuri şi prin decarboxilare trece în pirogalol:

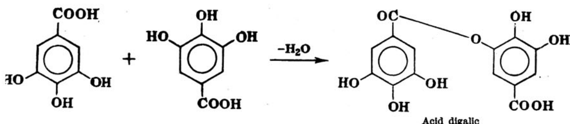


Galatul de Bi dibazic (dermatolul):



este folosit în dermatologie.

Acidul meta-galoilgalic (digalic):



este esterul acidului galic cu sine însuşi şi există în unele taninuri.

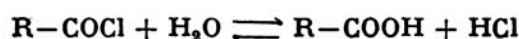
21

DERIVAŢI FUNCŢIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI ŞI AI ACIDULUI CARBONIC

21.1. HALOGENURI ALE ACIZILOR CARBOXILICI

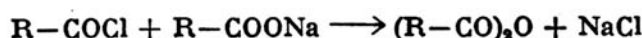
Au formula generală R—COX şi cele mai însemnate sînt *clorurile*, R—COCl.

Clorurile acizilor carboxilici hidrolizează, dînd acizii respectivi:

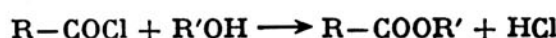


$$R-COCl + H_2O \rightleftharpoons R-COOH + HCl$$

reacţionează cu săruri ale unor acizi carboxilici, formînd ***anhidride*** :



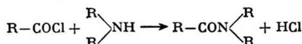
iar cu alcoolii dau ***esteri*** :



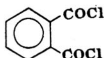
Clorurile acizilor carboxilici reacţionează cu aminele primare şi dau ***amide monosubstituite*** :



Iar cu ***aminele secundare*** (imine) formează ***amide disubstituite*** :

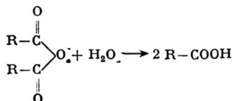


Principalele cloruri acide sînt : ***clorura de acetil***, CH_3-COCl, ***clorura de benzoil***, C_6H_5-COCl, ***diclorura de oxalil*** $ClOC-COCl$ şi ***diclorura de ftalil*** :

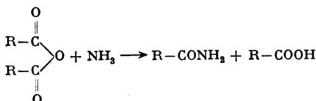


21.2. ANHIDRIDE ACIDE

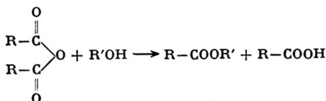
Au formula generală R—CO—O—CO—R. Formează cu apa acizii respectivi :



cu NH_3 ***amide*** şi ***acizi*** :



şi cu alcoolii ***esteri*** şi ***acizi*** :



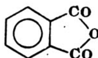
Principalele anhidride acide sînt: *anhidrida acetoformică*, H—CO—O—CO—CH_3, *anhidrida acetică* CH_3—CO—O—CO—CH_3, *anhidrida maleică*,

$$\begin{matrix} HC-CO \\ \| \\ HC-CO \end{matrix} \!\!> O$$

anhidrida succinică (dihidromaleică)

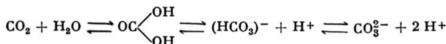
$$\begin{matrix} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CO \end{matrix} \!\!> O,$$

anhidrida benzoică, C_6H_5—CO—O—CO—C_6H_5, și *anhidrida ftalică*,



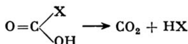
21.3. DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIDULUI CARBONIC

Acidul carbonic există exclusiv în soluția apoasă a CO_2, în echilibru cu acest dioxid și cu ionii de *hidrogenocarbonat* și *carbonat*:



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons OC(OH)_2 \rightleftharpoons (HCO_3)^- + H^+ \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2\,H^+$$

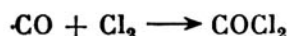
echilibrul chimic fiind deplasat spre stînga. Acidul carbonic fiind dibazic, ar trebui să aibă derivați atît *mono-* cît și *difuncționali*. Astfel, ar trebui să existe, de exemplu, o *monohalogenură*, $O{=}C\begin{smallmatrix}X\\OH\end{smallmatrix}$ cît și o *dihalogenură* $O{=}C\begin{smallmatrix}X\\X\end{smallmatrix}$. Monohalogenura, fiind foarte instabilă, se descompune chiar în momentul formării:



$$O{=}C\begin{smallmatrix}X\\OH\end{smallmatrix} \longrightarrow CO_2 + HX$$

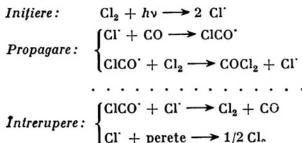
21.3.1. HALOGENURI ȘI ESTERI AI ACIDULUI CARBONIC

Diclorura de carbonil (fosgenul), $COCl_2$, ia naștere în cursul reacției fotochimice dintre oxidul de carbon și diclor (la temperatura obișnuită și la lumină):



$$CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2$$

Pe baza măsurării *randamentului cuantic* al reacției de mai sus s-a conchis că această reacție este înlănțuită:



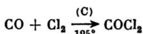
Inițiere: $Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl^{\cdot}$

Propagare: $\begin{cases} Cl^{\cdot} + CO \longrightarrow ClCO^{\cdot} \\ ClCO^{\cdot} + Cl_2 \longrightarrow COCl_2 + Cl^{\cdot} \end{cases}$

. . . .

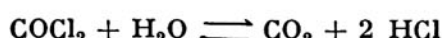
Întrerupere: $\begin{cases} ClCO^{\cdot} + Cl^{\cdot} \longrightarrow Cl_2 + CO \\ Cl^{\cdot} + \text{perete} \longrightarrow 1/2\,Cl_2 \end{cases}$

CO se combină cu Cl_2 chiar la întuneric dar la 125°, în prezența cărbunelui activat drept catalizator :



$$CO + Cl_2 \xrightarrow[125°]{(C)} COCl_2$$

Fosgenul este gazos (p.f. 7,6°), hidrolizează :



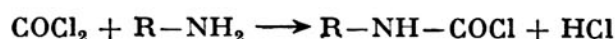
$$COCl_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2\ HCl$$

cu NH_3 dă *clorură de carbamil* (clorură de uree) :

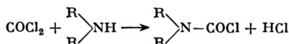


$$COCl_2 + NH_3 \longrightarrow H_2N{-}COCl + HCl$$

iar cu $R{-}NH_2$ şi R_2NH reacţionează în mod analog :



$$COCl_2 + R{-}NH_2 \longrightarrow R{-}NH{-}COCl + HCl$$



$$COCl_2 + R_2NH \longrightarrow R_2N{-}COCl + HCl$$

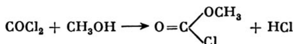
Fosgenul miroase a fîn umed şi este foarte toxic. Toxicitatea acestei dicloruri se datoreşte faptului că măreşte mult permeabilitatea membranei pulmonare pentru apa din plasma sanguină şi, drept urmare, plămînii fiind invadaţi de apă, se produce *edem pulmonar* care cauzează moartea.

Difluorura de carbonil, COF_2, este gazoasă, *dibromura de carbonil*, $COBr_2$, lichidă, iar *diiodura de carbonil*, COI_2, nu există fiind foarte instabilă : $COI_2 \rightarrow CO + I_2$.

21.3.2. ESTERI AI ACIDULUI CARBONIC

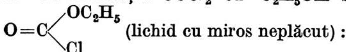
Monoesterii acidului carbonic (esterii acizi), CO(OR) (OH), există numai în soluţie.

Cînd $COCl_2$ reacţionează cu CH_3OH se formează *cloroformiat de metil* (lichid cu miros neplăcut) :

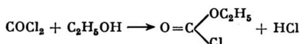


$$COCl_2 + CH_3OH \longrightarrow O{=}C(OCH_3)Cl + HCl$$

iar în interacţia $COCl_2$ cu C_2H_5OH se obţine *cloroformiat de etil*,



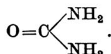
$O{=}C(OC_2H_5)Cl$ (lichid cu miros neplăcut) :



$$COCl_2 + C_2H_5OH \longrightarrow O{=}C(OC_2H_5)Cl + HCl$$

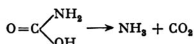
Esterul dinamic al acidului carbonic, $CO_3(CH_3)_2$, şi *esterul dietilic al acidului carbonic*, $CO_3(C_2H_5)_2$ sînt lichide plăcut mirositoare, iar *esterul difenilic al acidului carbonic*, $CO_3(C_6H_5)_2$, este cristalizat.

De la H_2CO_3 se cunosc: *monoamida acidului carbonic*, numită şi *acid carbamic*, $O{=}C\langle{}^{NH_2}_{OH}$, şi *diamida acidului carbonic*, numită şi *uree*,

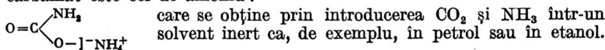


21.3.3.1. Acid carbamic

Acest acid este instabil, deoarece se descompune uşor:

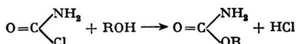


Sărurile acidului carbamic se numesc *carbamaţi*. Un exemplu de carbamat este cel de amoniu:

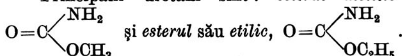


care se obţine prin introducerea CO_2 şi NH_3 într-un solvent inert ca, de exemplu, în petrol sau în etanol.

21.3.3.1.1. Uretani. Prin *uretani* se înţeleg esterii acidului carbamic. Se formează cînd clorura de carbamil reacţionează cu alcoolii:

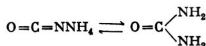


Principalii uretani sînt: *esterul metilic al acidului carbamic*,



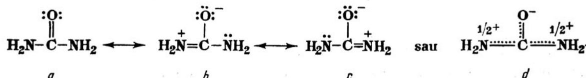
21.3.3.2. Uree

A fost sintetizată *in vitro* de F r. W ö h l e r (1828), încălzind la 100° o soluţie apoasă de *cianat de amoniu*:



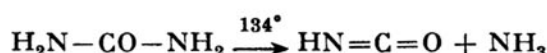
echilibrul chimic al reacţiei fiind deplasat spre dreapta.

Ureea (p.t. 133°) este solubilă în apă. Repartizarea electronilor în molecula ureei se reprezintă prin structurile limită:



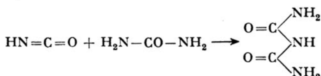
Molecula ureei este plană şi simetrică, unghiul NCO este de 121° şi unghiul NCN de 118°. Avînd o structură angulară, ureea are un moment de dipol electric mare ($\mu_{CN_2H_4O} = 4{,}5$ D). Reactivitatea slabă a carbonilului şi bazicitatea redusă a grupărilor NH_2 se datoresc conjugării amintite mai sus.

Ureea la o temperatură mai ridicată decît cea la care se topeşte, se descompune, dînd *acid cianic* şi amoniac :



$$H_2N-CO-NH_2 \xrightarrow{134^\circ} HN=C=O + NH_3$$

Acidul format reacţionează cu ureea dînd *biuret* :



21.3.3.2.1. **Ureide.** Derivaţii N-acilaţi ai ureei se numesc *ureide* şi au caracter de *amide*. *Acetilureea*, $CH_3-CO-NH-CO-NH_2$, formată în interacţia CH_3-COCl cu $H_2N-CO-NH_2$:

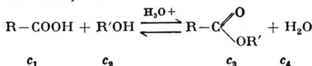


$$CH_3-COCl + H_2N-CO-NH_2 \longrightarrow CH_3-CO-NH-CO-NH_2 + HCl$$

este un exemplu de ureidă.

21.4. ESTERI AI ACIZILOR CARBOXILICI

Se formează în reacţia :



Dacă c_1, c_2, c_3 şi c_4 reprezintă concentraţiile molare ale substanţelor de mai sus în momentul stabilirii echilibrului chimic, constanta K de echilibru este :

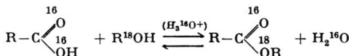
$$K = \frac{c_3 \cdot c_4}{c_1 \cdot c_2}$$

de unde

$$c_3 = K \frac{c_1 \cdot c_2}{c_4}$$

Prin urmare, randamentul esterificării este cu atît mai mare, cu cît c_4 este mai mică. Acest deziderat poate fi realizat prin eliminarea apei, pe măsură ce se formează în reacţia de esterificare, fie prin distilare ca amestec azeotrop cu C_6H_6 sau cu CCl_4, fie prin distilarea esterului format dacă acesta este mai volatil decît reactanţii iniţiali.

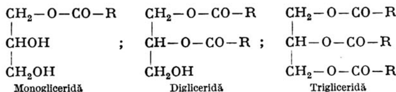
Mecanismul esterificării a fost lămurit cu ajutorul unui alcool cu $^{18}_{8}O$:



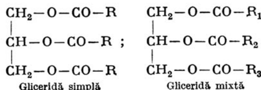
apa formată provenind din H hidroxilic al alcoolului și HO carboxilic. Viteza esterificării este foarte mică. De exemplu, în reacția dintre CH_3-COOH și C_2H_5OH la temperatura obișnuită și fără catalizatori echilibrul se stabilește în 16 ani, iar la 150° și în prezența H_2SO_4 5—10% stabilirea echilibrului are loc în 2—3 ore.

21.4.1. GLICERIDE

Gliceridele sînt esteri ai acizilor grași cu glicerina. Se mai numesc *grăsimi* și sînt de trei feluri : *mono-*, *di-* și *trigliceride*, după numărul hidroxililor esterificați :

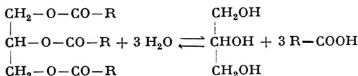


După cum hidroxilii glicerinei sînt esterificați cu același acid gras, respectiv cu acizi grași diferiți, gliceridele sînt *simple* și respectiv *mixte* :



Tributirina, tripalmitina, tristearina și *trioleina* sînt exemple de trigliceride simple, iar *dipalmitostearina, distearooleina* și *palmitostearooleina* sînt exemple de trigliceride mixte.

Gliceridele, fiind amestecuri, se topesc pe un interval larg de temperatură, se dizolvă în solvenți organici și se formează în organism din glucide. Hidroliza gliceridelor are loc sub acțiunea enzimelor numite *lipaze* sau pe cale chimică. De exemplu, hidroliza chimică se datorește vaporilor de apă supraîncălziți în prezența acizilor tari (cataliză acidă), rezultînd glicerină și acizi grași :



Hidroliza poate fi determinată și de alcalii, cînd se formează glicerină și *săpunuri* (săruri ale acizilor grași cu Na, R—COONa sau cu K,R—COOK).

Grăsimile *rîncezesc*, adică în contact cu dioxigenul din aer se descompun cu degajare de substanțe volatile cu miros neplăcut (aldehide, cetone, acizi carboxilici etc.).

Grăsimile lichide la temperatura obişnuită se numesc *uleiuri* şi sînt: *sicative*, *nesicative* şi *semisicative*.

Unele grăsimi animale lichide ca, de exemplu, uleiurile cu miros neplăcut de peşte sau de mamifere marine (balenă, caşalot etc.), precum şi uleiurile de arahide, bumbac, in, rapiţă etc. sînt supuse hidrogenării catalitice în prezenţa Ni. (Hidrogenarea are loc în fază lichidă la 160—200° şi 2—15 atm). Astfel, uleiurile îşi pierd mirosul şi culoarea. Prin hidrogenarea uleiurilor se obţin grăsimi saturate cu temperaturi de topire superioare. Gradul de saturare poate fi controlat de-a lungul hidrogenării, determinîndu-se fie punctele de topire, fie *indicele de iod*[1]. Deoarece adiţia iodului nu este cantitativă, valoarea acestui indice este cu totul convenţională.

21.4.2. SĂPUNURI

Săpunurile, fiind săruri tensioactive, micşorează tensiunea superficială la limita ulei-apă. De exemplu, tensiunea superficială a apei distilate este de 75 dyn/cm^2 la 25°, pe cînd cea a soluţiilor lauratului, palmitatului şi oleatului de sodiu este de circa 3 ori mai mică (25—30 dyn/cm^2).

În soluţii foarte diluate săpunurile se prezintă sub formă de ioni izolaţi $R-COO^-$ şi Na^+, în timp ce în soluţii mai concentrate se formează un *miceliu* (fig. 209.) care este, de fapt, o *particulă coloidală de asociaţie* (J. W. McBain, G. S. Hartley, 1951).

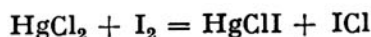
Acesta are o formă sferică, fiind format din mii de molecule de săpun care se atrag între ele prin forţe van der Waals la nivelul radicalilor de hidrocarburi (R...R).

Cationii Na^+ există în soluţie şi anionii $R-COO^-$ la periferia miceliului. Datorită acestui fapt miceliul de săpun se comportă ca un *ion macromolecular* şi *polivalent* numit *macroion*. Solubilitatea unui miceliu coloidal în apă se datoreşte faptului că miceliul respectiv fiind încărcat electronegativ, un mare număr de molecule de apă se fixează la suprafaţa acestuia.

Puterea de spălare a săpunurilor este determinată de faptul că la suprafaţa particulei de ulei se acumulează molecule de săpun, orientate cu partea hidrofilă (anionul carboxilat) spre apă şi radicalul R spre particula de ulei (fig. 210).

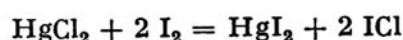
---

1 *Cantitatea de halogen, exprimată în procente, calculată în iod, care se adiţionează la dublele legături ale acizilor graşi din grăsimi lichide se numeşte indice de iod.* De regulă se utilizează o soluţie de clor şi iod, ca în procedeul Vijs, sau o soluţie de iod în C_2H_5OH şi $HgCl_2$, ca în procedeul Hübl, potrivit reacţiilor:



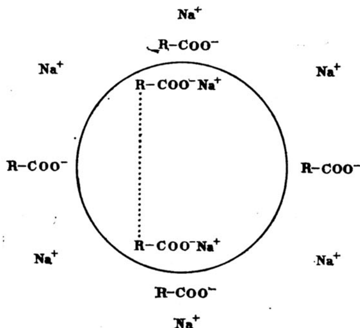
$$HgCl_2 + I_2 = HgClI + ICl$$

sau



$$HgCl_2 + 2\,I_2 = HgI_2 + 2\,ICl$$

Săpunurile metalelor alcaline şi cel de amoniu sînt solide, cu excepţia celui de potasiu care este lichid. Cu apa dură săpunul de sodiu nu face spumă, datorită ionilor Mg^{2+} şi Ca^{2+}, existenţi în apa respectivă, care dau săpunuri insolubile în apă.



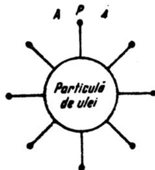


Fig. 210. Orientarea moleculelor de săpun la limita ulei-apă.

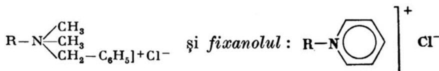
← Fig. 209. Reprezentarea schematică a unui miceliu de săpun.

21.4.2.1. Detergenţi

Prin detergenţi (lat. *detergĕre*, spălare) se înţeleg substanţele care manifestă proprietăţi analoage săpunurilor, deoarece conţin o grupare polară, diferită de carboxil, fixată la catena unei hidrocarburi. Detergenţii se mai numesc şi *agenţi de activitate superficială* şi sînt : *anionici*, *cationici* şi *neionici*.

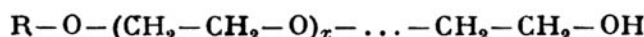
Detergenţii anionici conţin gruparea polară SO_3^-. *Sarea de* Na *a acidului etensulfonic*, $CH_2 = CH - SO_3Na$, este un exemplu de detergent anionic. Deoarece astfel de acizi sulfonici se numesc *mersoli*, sărurile lor de Na se numesc *mersolaţi*.

Detergenţii cationici care conţin catene cu grupări cuaternare de amoniu, încărcare cu sarcini electrice pozitive ca, de exemplu, *zephirolul* :



se numesc şi *săpunuri inverse* sau *agenţi cation-activi*. Astfel de detergenţi, floculînd proteinele (electronegative) din microbi, manifestă proprietăţi puternic antimicrobiene (bactericide).

Detergenţii neionici au o grupare polară neionică, formată din atomi de O eterici şi un HO alcoolic periferic :


$$R-O-(CH_2-CH_2-O)_x-\ldots-CH_2-CH_2-OH$$

în care $x \approx 10$.

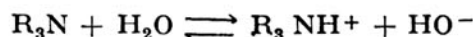
22

AMINE

După radicalul hidrocarburii legat de grupare *amino* ($-NH_2$) aminele sînt : *alifatice*, $R-NH_2$ şi *aromatice*, $Ar-NH_2$; în funcţie de felul atomului de C de care gruparea $-NH_2$ este legată, aminele sînt : *primare*, $R-NH_2$, $Ar-NH_2$, *secundare* R_2NH, $(Ar)_2NH$, *terţiare*, R_3N, $(Ar)_3N$ şi *săruri de amoniu cuaternar*, $[R_4N]^+X^-$, $[(Ar)_4N]^+X^-$, iar după numărul grupărilor $-NH_2$ din moleculă, aminele sînt *monoamine* şi *diamine* ca, de exemplu, *diaminobutanul* (putresceina) $H_2N-(CH_2)_4-NH_2$, şi *diaminopentanul* (cadaverina), $H_2N-(CH_2)_5-NH_2$.

Aminele inferioare sînt gaze cu miros de NH_3. Aminele mijlocii sînt lichide şi cele superioare solide, ambele categorii de amine mirosind a peşte alterat. De fapt peştele alterat miroase a amine mijlocii şi superioare.

Aminele terţiare în soluţie apoasă ionizează :


$$R_3N + H_2O \rightleftharpoons R_3NH^+ + HO^-$$

constanta de bazicitate avînd valoarea :

$$K = \frac{[R_3NH^+]\ [HO^-]}{[R_3N]}.$$

Aminele în soluţie apoasă sînt baze slabe, deoarece majoritatea moleculelor lor există în stare dizolvată şi nu ionizată. În schimb însă hidroxizii de amoniu cuaternar ca, de exemplu, *hidroxidul de tetrametilamoniu*, $[(CH_3)_4N]\ OH$, au un caracter bazic puternic, analog KOH şi NaOH. Hidroxizilor de amoniu cuaternar li se aplică numai teoria lui P. Debye şi E. Hückel şi nu legea lui Guldberg şi Waage. Astfel de hidroxizi se prezintă sub forma unor cristale incolore, higroscopice şi foarte solubile în apă.

Aminele alifatice sînt baze mai puternice decît cele aromatice şi, de aceea, albăstresc turnesolul ca şi amoniacul, în timp ce aminele aromatice nu-l albăstresc. *Difenilamina*, $(C_6H_5)_2NH$, este o bază mai slabă decît anilina $C_6H_5-NH_2$ şi mai tare decît *trifenilamina* $(C_6H_5)_3N$ care nu are caracter bazic. Bazicitatea aminelor creşte deci cu numărul radicalilor alifatici şi scade cu cel al radicalilor aromatici din moleculă.

Bazicitatea aminelor aromatice se datorește unui efect de conjugare p-π al electronilor neparticipanți ai atomului de N aminic cu electronii π ai ciclului benzenic (fig. 211).

Cele mai însemnate amine alifatice sînt: *metilamina*, CH_3NH_2, gaz care se aseamănă cu NH_3, dar spre deosebire de acesta arde și are un caracter mai bazic. Este folosită la sinteza *adrenalinei*. *Dimetilamina*,

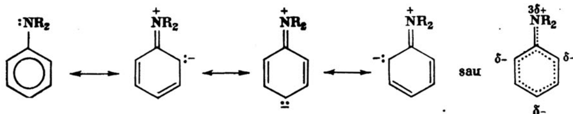
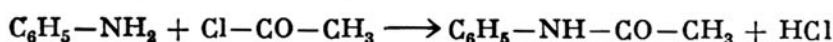


Fig. 211. Efectul de conjugare p-π al electronilor neparticipanți ai azotului aminic cu electronii π ai ciclului benzenic.

$(CH_3)_2NH$ (*p.f.* 7,3°) se utilizează la sinteza *acceleratorilor* necesari în vulcanizarea cauciucului. *Trimetilamina*, $(CH_3)_3N$, din deșeurile de pește, determină mirosul lor neplăcut. *Dietilamina*, $(C_2H_5)_2NH$, servește la sinteza *novocainei*. Dintre diaminele alifatice cele mai cunoscute sînt: *tetrametilendiamina* (diaminobutan, putresceină) $H_2N-(CH_2)_4-NH_2$, și *pentametilendiamina* (diaminopentan, cadaverină), $H_2N-(CH_2)_5-NH_2$.

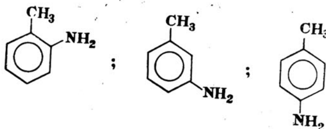
Cele mai importante amine aromatice sînt: *anilina*, *toluidinele*, *naftilaminele* și *fenilendiaminele*.

Anilina, $C_6H_5-NH_2$, obținută inițial prin distilarea uscată a indigoului (*anil* în l. portugheză) de O. U n v e r d o r b e n (1826), este lichidă (*p. f.* 184°), incoloră imediat după distilare și colorîndu-se apoi în galben-brun în contact cu aerul. Vaporii anilinei vatămă plămînii. Servește la fabricarea unor coloranți (coloranți de anilină). Prin acetilare dă *acetilanilină* (acetanilidă, antifebrină):



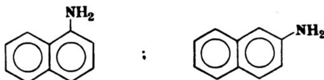
$$C_6H_5-NH_2 + Cl-CO-CH_3 \longrightarrow C_6H_5-NH-CO-CH_3 + HCl$$

Aminele toluenului, *orto-*, *meta-* și *para-toluidina*:



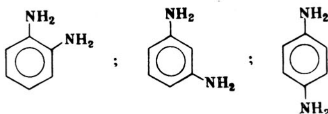
sînt materii prime pentru coloranți.

Aminele naftalinei, α- și β-*naftilamina*:

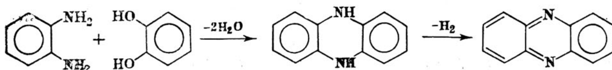


sînt materii prime pentru anumiți coloranți.

Orto-meta- şi *para-fenilendiamina:*



sînt cristalizate, incolore, solubile în apă şi bazice. *Orto-fenilendiamina* interacţionează cu *orto-difenolul*, dînd iniţial *dihidrofenazină* şi apoi *fenazină* :

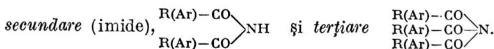


23

AMIDE ŞI NITRILI

23.1. AMIDE

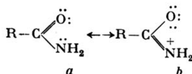
Amidele conţin gruparea amidică — $CONH_2$ şi sînt: *alifatice*, $R-CONH_2$, şi *aromatice*, $Ar-CONH_2$. Cele mai simple amide alifatice sînt: *formamida*, $H-CONH_2$, *acetamida*, CH_3-CONH_2, iar *benzamida*, $C_6H_5-CONH_2$, este cea mai simplă amidă aromatică.
Amidele alifatice şi aromatice pot fi *primare*, $R(Ar)-CONH_2$,



Grupările N—H şi C—O din două molecule de amidă vecine sînt unite prin legături de H şi, de aceea, temperaturile de fierbere ale amidelor sînt ridicate. Distanţa dintre atomii de N şi O uniţi între ei prin legături de H(N—H. . . .O) este de 0,270—0,290 nm. Cauza marei rezistenţe a fibrelor poliamidice la solicitările exterioare se datoreşte, de asemenea, legăturilor de H existente între macromoleculele liniare şi paralele din fibrele respective.

Înlocuindu-se atomii de H din grupările $-CONH_2$ prin radicali $\cdot CH_3$, numărul legăturilor de H scade şi, de aceea, amidele *mono-* şi *disubstituite* la N amidic fierb la temperaturi mai joase decît cele nesubstituite. De exemplu, acetamida fierbe la 233°, N-*metilacetamida*, $CH_3-CO-NHCH_3$ la 206°, iar N-*dimetilacetamida*, $CH_3-CO-N(CH_3)_2$ la 166°.

Proprietățile amidelor se datoresc conjugării p-π a grupării $-CONH_2$, reflectată în structurile limită, *a* și *b*, în rezonanță :

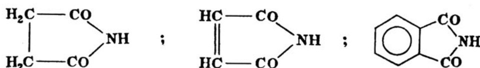


Legătura C—N are caracterul unei duble legături, deoarece distanța C—N este de 0,132 nm în amidele N-substituite, R — CONHR′ (peptide) (R. B. Corey, 1950), și de 0,147 nm în moleculele neconjugate.

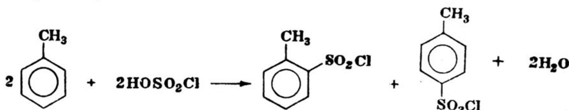
H. S. Gutowski (1858) a constatat cu ajutorul spectrelor RMN (rezonanță magnetică nucleară) că cele mai multe dintre moleculele amidelor lichide sînt plane.

Reactivitatea chimică foarte slabă a grupării >CO din amide se datorește conjugării amidice, adică deplasării electronilor neparticipanți de la atomul de N la >CO. De aceea amidele au un caracter bazic foarte slab. De exemplu, constanta de bazicitate a acetamidei este de ordinul 10^{-14}.

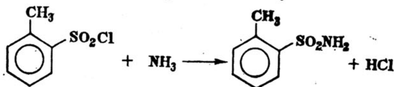
Dintre imidele ciclice cele mai importante sînt : *succinimida*, *maleinimida* și *ftalimida* :



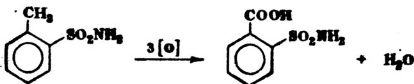
Zaharina este, de asemenea, o imidă ciclică, fiind *imida acidului ortosulfobenzoic*. Ea se sintetizează prin acțiunea *clorurii acidului sulfonic* $HOSO_2Cl$ asupra toluenului :



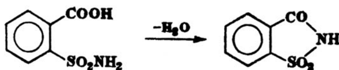
Ortotoluensulfoclorura dă cu NH_3 *ortotoluensulfonamidă* :



care, oxidată cu $KMnO_4$, trece în *sulfonamida acidului bezoic* :



prin anhidrificarea căreia rezultă zaharină:

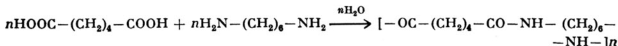


Soluția apoasă a zaharinei este de 500 ori mai dulce decît zahărul. Sarea de sodiu a zaharinei, $NaC_7H_4O_3NS \cdot 3\,H_2O$, se dizolvă în apă mai ușor decît zaharina însăși și este utilizată în alimentația bolnavilor de diabet zaharat, deoarece are efecte anodine asupra organismului uman, adică nu-l vatămă, eliminîndu-se netransformată.

23.1.2. FIBRE (RĂȘINI) POLIAMIDICE

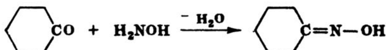
Principalele fibre poliamidice sînt: *nylonul* și *relonul* (capron, perlon *L*).

Nylonul rezultă prin condensarea la 220° a acidului adipic $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ cu 1,6-*diaminohexan* $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$:

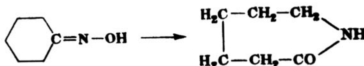

$$nHOOC-(CH_2)_4-COOH + nH_2N-(CH_2)_6-NH_2 \xrightarrow{nH_2O} [-OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]n$$

Roentgenografic s-a constatat că macromoleculele de nylon sînt unite între ele prin legături de H transversale N—H...O. Din nylon se confecționează pînzeturi, stofe, pelicule etc.

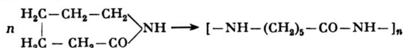
Relonul se obține plecînd de la *oxima ciclohexanonei*:



care, prin transpoziție intramoleculară de tip E. Beckmann, trece în prezența clorurii de acetil în *caprolactamă*:

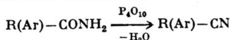


prin polimerizarea căreia în prezența unor catalizatori donori de protoni (CH_3-COOH etc.) rezultă relon:



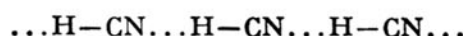
23.2 NITRILI

Conțin gruparea —CN și sînt *alifatici*, R—CN, și *aromatici*, Ar—CN. Se obțin prin deshidratarea amidelor:


$$R(Ar)-CONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{P_4O_{10}} R(Ar)-CN$$

Nitrilii inferiori sînt lichizi şi cei superiori solizi. Sînt substanţe foarte toxice. Cel mai simplu nitril alifatic este *nitrilul formic*, HCN, existent în natură atît liber în unele plante cît şi sub formă de amigdalină despre care s-a amintit în 18. Benzaldehidă. Acest nitril se prezintă în două forme structurale: *nitrilică* ($H-C \equiv N:$) şi *izonitrilică* ($H-\overset{+}{N} \equiv \overset{-}{C}:$), cărora le corespund în cadrul spectrului C. V. Raman o frecvenţă mare (2 094 cm^{-1}) şi respectiv o frecvenţă mică (2 062 cm^{-1}).

Datorită hibridizării *sp* a atomului de C moleculele HCN sînt liniare ca şi cele de $CH \equiv CH$, însă atomul de N avînd un efect inductiv atrăgător de electroni, HCN are un caracter acid mai puternic decît hidrocarbura amintită. Roentgenografic s-a constatat existenţa în cristalele de HCN a unor lanţuri moleculare, liniare:



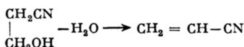
şi, de aceea, constanta sa dielectrică este foarte mare ($\varepsilon = 120$ la 17° şi 205 la —13°). Această proprietate se datoreşte legăturilor de H intermoleculare şi nicidecum momentului său de dipol electric ($\mu_{HCN} = 2{,}8$ D).

Acidul cianhidric blochează centrul respirator din bulbul rahidian, ceea ce determină paralizia muşchilor respiratori şi modificarea proceselor de oxido-reducere celulară. De aceea este utilizat ca insecticid *sistemic*, atacînd chiar şi ouăle insectelor.

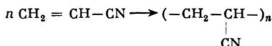
Omologii superiori ai nitrilului formic sînt: *acetonitrilul* CH_3-CN, *propionitrilul*, CH_3-CH_2-CN etc.

Benzonitrilul, C_6H_5-CN, este cel mai simplu nitril aromatic.

Acrilonitrilul, *nitrilul acidului acrilic* sau *cianura de vinil*, $CH_2 = CH-CN$, este un lichid (*p.f.* 78°) obţinut prin deshidratare din *cianetanol*:



Prin polimerizarea acrilonitrilului rezultă *poliacrilonitril* (*melană, orlon*):



care are o masă moleculară de 35 000—50 000 unităţi de carbon. Melana topită este filată în fibre (Uzina din Săvineşti).

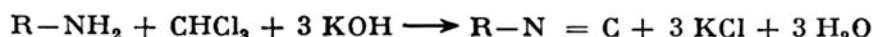
Prin copolimerizare cu butadiena nitrilul acrilic dă cauciucul sintetic nitril (Buna *N*) despre care s-a amintit în 15.1.1.2. Cauciucuri sintetice.

Dintre dinitrili cel mai simplu este *etandinitrilul* (nitrilul acidului oxalic), numit şi *cian* sau *cianogen*, $(CN)_2$. Este un gaz la temperatura obişnuită, toxic, cu miros intens de migdale amare şi arde cu flacără roşie. Polimerul său $(CN)_n$ (în care *n* este încă necunoscut) se numeşte *paracian*.

23.2.1. IZONITRILI (CARBILAMINE)

Fiind izomeri ai nitrililor, izonitrilii conţin gruparea $-N = C$, în care atomul de C este divalent. ***Etilizonitrilul***, $C_2H_5-N = C$ este un exemplu de izonitril.

Izonitrilii iau naştere în reacţia chimică dintre aminele alifatice primare şi cloroform în prezenţa KOH :



$$R-NH_2 + CHCl_3 + 3\,KOH \longrightarrow R-N = C + 3\,KCl + 3\,H_2O$$

24

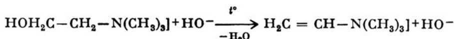
AMINOALCOOLI, AMINOFENOLI ŞI AMINOACIZI

Sînt substanţe organice cu funcţiuni mixte ca şi hidroxiacizii despre care s-a vorbit în 20.1. Acizi alcoolici şi 20.2. Acizi fenolici.

24.1. AMINOALCOOLI

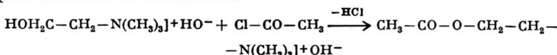
Dintre aminoalcooli amintim : *aminoetanolul*, $H_2N-CH_2-CH_2OH$, *dietanolamina*, $HN(CH_2-CH_2OH)_2$, *trietanolamina*, $N(CH_2-CH_2OH)_3$ şi *hidroxidul de hidroxietil de trimetilamoniu* (colina), HOH_2C-CH_2- $-N(CH_3)_3]^+HO^-$.

Colina prin încălzire trece în ***neurină*** :



$$HOH_2C-CH_2-N(CH_3)_3]^+HO^- \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ} H_2C = CH-N(CH_3)_3]^+HO^-$$

şi prin acetilare în ***acetilcolină*** :

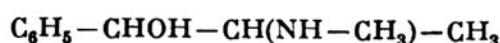


$$HOH_2C-CH_2-N(CH_3)_3]^+HO^- + Cl-CO-CH_3 \xrightarrow{-HCl} CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-$$
$$-N(CH_3)_3]^+OH^-$$

Acetilcolina este un mediator chimic al fibrelor colinergice din nervii parasimpatici, al fibrelor preganglionare ale ganglionilor simpatici, al plăcii motorii şi al unor sinapse centrale. Administrată în doze mici, fiziologice, exercită o acţiune ***parasimpaticomimetică***, adică de excitare a sistemului parasimpatic (contracţia musculaturii netede digestive, bronşice şi vezicale, hipotensiune arterială, bradicardie, stimularea secreţiilor glandulare). Administrată în doze mari, produce efecte atît excitante cît şi deprimante care sînt însoţite de un blocaj sinaptic tranzitoriu.

Acetilcolina este scindată de enzimele numite *acetilcolinesteraze* în colină şi radicalul acetil.

În grupul aminoalcoolilor intră, de asemenea, *sfingozina*, $CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-CH(NH_2)-CHOH-CH_2OH$, despre care s-a amintit în 16. 1. și *efedrina* (1-fenil-2-metilaminopropanol-1):



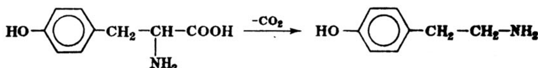
$$C_6H_5-CHOH-CH(NH-CH_3)-CH_3$$

care există în planta *Ephedra vulgaris* (cîrcel). Efedrina exercită asupra organismului o acțiune *simpaticomimetică*, adică produce hipertensiune arterială prin micșorarea lumenului tuturor arterelor, cu excepția arterelor coronare al căror lumen se lărgește (dilatator coronarian) și a celor pulmonare asupra cărora nu acționează. Intensifică activitatea cordului și contractă musculatura netedă a uterului.

24.2. AMINOFENOLI

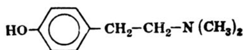
Dintre aminofenolii cu implicații biochimice menționăm: *tiramina*, *hordenina*, *mezcalina*, *serotonina*, *adrenalina*, *noradrenalina* și *izopropilarterenolul*.

Tiramina (*para*-hidroxifeniletilamina) (*p.t.* 166°) există în ciuperca *Claviceps purpurea* (ergot, cornul de secară) care parazitează în principal ovarul florilor de secară. Ia naștere prin decarboxilarea *tirozinei* sub influența unor enzime:



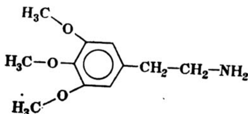
și are o acțiune simpaticomimetică.

Hordenina (N-dimetiltiramina) (p.t. 117—118°):



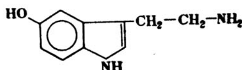
se află în embrionul de orz și are proprietăți mai slabe decît tiramina.

Mezcalina (3, 4, 5-trimetoxitiramina) (*p.t.* 35—36°):

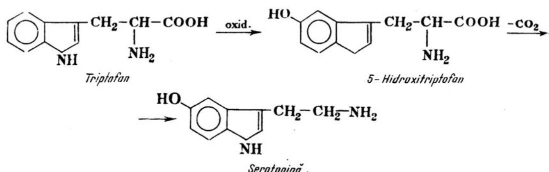


există în unele plante (Cactee din genul Anhalonium). Intoxică organismul, producînd viziuni colorate.

Serotonina (5-hidroxitriptamină):

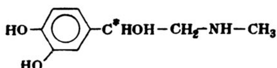


se formează în organism din *triptofan* care este oxidat la 5-*hidroxitriptofan* şi apoi prin decarboxilare trece în serotonină:



care se află mai ales în mucoasa gastrointestinală, în plăcuţele sanguine şi în alte ţesuturi. Rolul serotoninei în organism este neclarificat încă pe deplin.

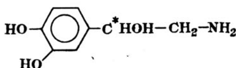
Adrenalina (epinefrina) este unul dintre hormonii secretaţi de partea medulară a glandelor suprarenale alături de *noradrenalină* şi *izopropil-arterenol*. Adrenalina a fost primul hormon izolat în stare pură, cristalizată (1901) şi sintetizată de F. Stolz (1903). Adrenalina este 1-(3′, 4′-dihidroxifenil)-2-metilamino-1-etanol):



Datorită ciclului pirocatehinic adrenalina dă cu $FeCl_3$ o coloraţie verde, iar produsul natural este levogir ($[\alpha]_D = -50{,}5°$). (+) Adrenalina dextrogiră acţionează asupra organismului de 15 ori mai slab decît adrenalina naturală.

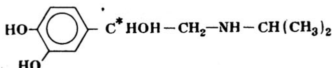
Atît adrenalina cît şi clorhidratul adrenalinei sintetice (racemice) au o acţiune simpaticomimetică asupra organismului. Clorhidratul se utilizează în dispneea paroxistică, în astmul bronşic şi în stopul cardiac, dar este contraindicat în hipertensiune arterială, angină pectorală, ateroscleroză şi infarct miocardic. Adrenalina este un antagonist al acetilcolinei. În doze minime adrenalina produce hiperglicemie şi glicozurie ca şi *glucagonul*, fiind antagonistă insulinei. Micşorînd lumenul capilarelor sanguine, adrenalina serveşte în chirurgie pentru evitarea sau oprirea hemoragiilor locale.

Noradrenalina (norepinefrină sau arterenol) este *amina primară corespunzătoare adrenalinei*:



Noradrenalina levogiră (levarterenol) este mediatorul chimic principal al transmiterii influxului nervos prin fibrele nervoase simpatice postganglionare (adrenergice).

Izopropilarterenolul (izoprenalină, aleudrină sau aludrină):

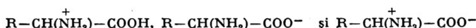


este utilizat ca bronhodilatator în astm, bronşite spastice şi emfizem.

Adrenalina, noradrenalina şi izopropilarterenolul se numesc laolaltă *catecholamine* (catecholi) sau *hormoni medulosuprarenali*. Toţi acţionează asupra nervilor *simpatici* (*adrenergici*), spre deosebire de acetilcolină care îşi exercită acţiunea asupra nervilor *parasimpatici* (*colinergici*).

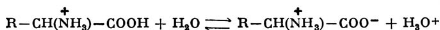
24.3. AMINOACIZI

Aminoacizii naturali se prezintă în forme ale seriei sterice L, cu excepţia celor din tumori maligne care aparţin seriei D. Soluţia apoasă a unui monoaminoacid monoprotic conţine următorii cationi, anioni şi amfioni (ioni dipolari):

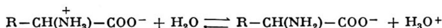


$$R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COOH,\ R-CH(NH_2)-COO^- \text{ şi } R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$$

Potrivit teoriei transferului de protoni (J. N. Brönsted şi T. M. Lowry, 1923), dintre ionii amintiţi mai sus cationii sînt acizi diprotici şi amfionii acizi monoprotici. Prin urmare, în soluţie există următoarele echilibre protolitice:



$$R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COOH + H_2O \rightleftharpoons R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^- + H_3O^+$$



$$R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^- + H_2O \rightleftharpoons R-CH(NH_2)-COO^- + H_3O^+$$

Considerîndu-se concentraţia apei neglijabilă şi înlocuindu-se activităţile prin concentraţii, constantele de aciditate K_1 şi K_2 sînt date de expresiile:

$$K_1 = \frac{[R-CH(NH_3)-COO^-]\,[H^+]}{[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COOH]};\quad K_2 = \frac{[R-CH(NH_2)-COO^-]\,[H^+]}{[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-]},$$

de unde:

$$\lg K_1 = \lg[H^+] + \lg\frac{[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-]}{[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COOH]}.$$

Înlocuindu-se $-\lg[H^+]$ prin pH şi $-\lg K_1$ prin pK_1 se poate scrie:

$$pK_1 = pH - \lg \frac{[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-]}{[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COOH]}.$$

Cînd raportul concentraţiilor $[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-]/[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COOH] = 1$, exponentul de aciditate, pK_1, este egal cu pH-ul soluţiei respective. Exponentul de aciditate se determină prin titrarea electrometrică a aminoacidului cu HCl, urmată de reprezentarea grafică a pH-ului, în funcţie de cantitatea de HCl întrebuinţată la titrare. Exponentul de aciditate, pK_1, este egal cu pH-ul soluţiei, în momentul cînd aminoacidul este *semineutralizat*.

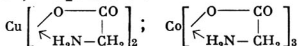
Pentru determinarea exponentului de aciditate pK_2 se titrează aminoacidul cu NaOH pînă la semineutralizare şi se măsoară pH-ul soluţiei respective.

Carboxilul fiind mai ionizat decît gruparea amino, soluţiile aminoacizilor sînt slab acide. Altfel spus în soluţiile respective există un exces de amfioni, $R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$, şi un mic exces de H^+ alături de anioni $R-CH(NH_2)-COO^-$. Prin acidularea soluţiei unui aminoacid se formează cationi $R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COOH$ pe seama anionilor, odată cu deplasarea echilibrului de ionizare.

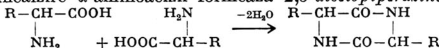
Toţi α-aminoacizii, cu excepţia glicocolului, conţin un atom de C*, prezentîndu-se sub forma a doi enantiomeri, iar prin sintetizarea α-aminoacizilor pot fi obţinute numai formele racemice.

Aminoacizii formează săruri cu acizii şi bazele tari ca, de exemplu, *clorhidraţii* şi *picraţii*, ultimii fiind greu solubili.

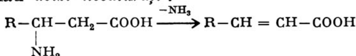
α-Aminoacizii dau cu unele metale grele (Cu, Co etc.) săruri *complexe interne* (chelatice) colorate, stabile şi foarte greu solubile ca, de exemplu *glicocolatul de* Cu sau *de* Co, în care metalele respective au numerele de coordinaţie 4 şi respectiv 6:



Prin încălzire α-aminoacizii formează 2,5-*dicetopiperazine*:



β-aminoacizii dau *acizi nesaturaţi*:



iar γ- şi δ-aminoacizii formează *lactame*, analoage structural lactonelor:

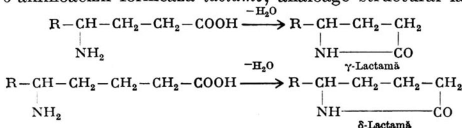


Tabela 49 cuprinde formulele structurale ale principalilor aminoacizi.

Formulele structurale ale aminoacizilor

Aminoacid	Formulă structurală	Aminoacid	Formulă structurală
Glicocol	CH_2-COOH | NH_2	*L*(−) **Serină**	$HOH_2C-CH-COOH$ | NH_2
L(+) **Alanină (α)**	$CH_3-CH-COOH$ | NH_2	*L*(−) **Treonină**	$CH_3-CHOH-CH-COOH$ | NH_2
L(+) **Valină**	CH_3 \\ $CH-CH-COOH$ CH_3 / | NH_2	*L* (−) **Tirozină**	$HO-C_6H_4-CH_2-CH-COOH$ | NH_2
L(−) **Leucină**	CH_3 \\ $CH-CH_2-CH-COOH$ CH_3 / | NH_2	*L*(−) **Cisteină**	$H_2C-CH-COOH$ | | SH NH_2
L(+) **Izoleucină**	CH_3-CH_2 \\ $CH-CH-COOH$ CH_3 / | NH_2	*L*(−) **Cistină**	$CH_2-S-S-CH_2$ | | $CH-NH_2$ $CH-NH_2$ | | $COOH$ $COOH$
L(−) **Fenilalanină**	$C_6H_5-CH_2-CH-COOH$ | NH_2	*L* (−) **Metionină**	$CH_3-S-CH_2-CH_2$ $CH-COOH$ | NH_2

Acid *L* (−) aspartic	$HOOC-CH_2-CH-COOH$ NH_2	*L* (+) Ornitină	$CH_2-CH_2-CH_2-CH-COOH$ NH_2 NH_2
L (−) Asparagină	$H_2NOC-CH_2-CH-COOH$ NH_2	*L*(+)Alanină (β)	CH_2-CH_2-COOH NH_2
Acid *L* (−) glutamic	$HOOC-CH_2-CH_2-CH-COOH$ NH_2	*L* (+) Lizină	$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH-COOH$ NH_2 NH_2
L (−) Glutamină	$H_2NOC-CH_2-CH_2-CH-COOH$ NH_2	Acid *L* (+) Gamma aminobutiric (GABA)	$CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ NH_2
L (+) Arginină	$H_2N-C(=NH)-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH-COOH$ NH_2	Acid *orto*-aminobenzoic (antranilic)	COOH, NH_2 **sau** COO^-, $\overset{+}{N}H_3$
L(−) Prolina	N, H, COOH **sau** $\overset{+}{N}$, H, H, COO^-	Acid *meta*-aminobenzoic	COOH, NH_2 **sau** COO^-, $\overset{+}{N}H_3$

Tabela 49 (continuare)

Aminoacid	Formală structurală	Aminoacid	Formula structurală
L (–) Hidroxiprolina	HO, N, H, COOH sau HO, $\overset{+}{N}$, H, H, COO^-	Acid *para*-aminobenzoic (Vitamina H' a vieții bacteriilor)	COOH, NH_2 sau COO^-, $\overset{+}{N}H_3$
L (–) Histidina	N, N, H, $-CH_2-CH-COOH$, NH_2	3,5-Diiodtirozină (acid iodgorgonic)	I, HO, I, $-CH_2-CH-COOH$, NH_2
L(–) Triptofan	N, H, $-CH_2-CH-COOH$, NH_2	3,5,3'-Triiodtironina	I, HO, O, I, I, $-CH_2-CH-COOH$, NH_2
		3,5,3'5',-Tetraiodtironina (Tiroxina)	I, HO, I, O, I, I, $-CH_2-CH-COOH$, NH_2

Punctul izoelectric, pH$_i$, al unui aminoacid este acea valoare a pH-ului la care concentrațiile cationilor și anionilor aminoacidului respectiv sînt egale între ele. Pentru a explica această definiție, din relațiile constantelor de aciditate K_1 și K_2 rezultă :

$$[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COOH] = \frac{[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-]\,[H^+]}{K_1}$$

$$[R-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-] = \frac{[R-CH(NH_2)-COO^-]\,K_2}{[H^+]}$$

Prin egalare rezultă condiția punctului izoelectric pH_i :

$$[H^+]^2 = K_1K_2,$$

sau

$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2}.$$

de unde

$$pH_i = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2).$$

Tabela 50 reprezintă exponenții de aciditate pK_1, pK_2 și pK_3, precum și punctele izoelectrice ale unor aminoacizi. Din tabelă rezultă că monoaminoacizii monoprotici (glicocol, alanină, leucină, serină, triptofan) au $pH_i \approx 6$, monoaminoacizii diprotici (acidul aspartic și acidul glutamic)

Tabela 50

Valori ale exponenților de aciditate și ale punctelor izoelectrice în cazul principalilor aminoacizi

Aminoacid	pK_1	pK_2	pK_3	pH_i
Acid aspartic	2,09 (COOH)	3,87 (COOH)	9,82 (NH_3)	3,0
Acid glutamic	2,19 (COOH)	4,28 (COOH)	9,66 (NH_3)	3,2
Cisteină	1,96 (COOH)	8,18 (NH_3)	10,3 (SH)	5,1
Tirozină	2,20 (COOH)	9,11 (NH_3)	10,1 (HO)	5,7
Serină	2,21 (COOH)	9,15 (NH_3)	—	5,7
Triptofan	2,38 (COOH)	9,39 (NH_3)	—	5,9
Leucină	2,36 (COOH)	9,60 (NH_3)	—	6,0
Glicocol	2,35 (COOH)	9,78 (NH_3)	—	6,1
Alanină	2,34 (COOH)	9,87 (NH_3)	—	6,1
Histidină	1,77 (COOH)	6,20 (imidazol)	9,2 ($\overset{+}{N}H_3$)	7,6
Lizină	2,18 (COOH)	8,95 ($\alpha-\overset{+}{N}H_3$)	10,5 ($\varepsilon-\overset{+}{N}H_3$)	9,7
Arginina	2,02 (COOH)	9,04 ($\overset{+}{N}H_3$)	12,5 (guanid)	10,8

au pH_i în zona acidă (3 şi respectiv 3, 2), iar diaminoacizii monoprotici (lizina şi arginina) în zona bazică (9,7 şi respectiv 10,8).

Aminoacizii care, neputînd fi sintetizaţi de organismul animal, sînt preluaţi de-a gata din hrana ingerată, se numesc *esenţiali*, deoarece sînt absolut necesari bunei funcţionări a organismului. Există şi alţi aminoacizi, numiţi *neesenţiali*, care pot lipsi din hrană, fără ca organismul să se resimtă. Principalii aminoacizi neesenţiali şi esenţiali sînt incluşi în tabela 51.

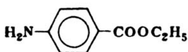
Tabelul 51

Aminoacizi neesenţiali şi esenţiali

Aminoacizi neesenţiali	Aminoacizi esenţiali	
	Neînlocuibili	Înlocuiţi prin
Glicocol	Valină	
Alanină	Leucină	
Acid aspartic	Izoleucină	
Acid glutamic	Treonină	
Serină	Metionină	→ Cisteină (cistină)
Arginină	Lizină	
Prolină	Fenilalanină	→ Tirozină
Hidroxiprolină	Histidină	
	Triptofan	

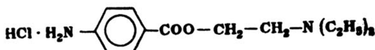
Organismul animal sintetizează arginina, numai dacă este sănătos şi adult. De aceea pentru organismul tînăr şi mai ales în perioada convalescenţei arginina este un aminoacid esenţial.

Unii derivaţi ai aminoacizilor au o largă utilizare în terapeutică. Astfel, *esterul etilic al acidului para-aminobenzoic* :



este *liposolubil* şi se utilizează ca *anestezic local* sub numele de *anestezină*.

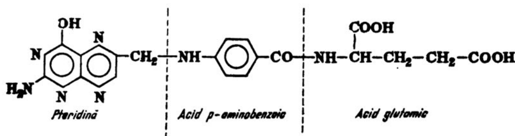
Clorhidratul para-aminobenzoatului de dietilaminoetanol :



este *hidrosolubil* şi serveşte sub numele de *novocaină* (procaină) ca *analgezic* pentru infiltraţii în cazul *spondilozelor* şi ca anestezic local sau în *rahianestezie*. Sub denumirea de *gerovital* H_3 se înţelege o soluţie apoasă injectabilă 2% de *clorhidrat de procaină*, stabilizată şi tamponată, care se utilizează ca factor *eutrofic* prin stimularea generală a metabolismelor, *spasmolitic*, *bronhodilatator*, *vasodilatator coronarian* şi *antifibrilant*. Este indicat de Acad. A. Aslan în tratamentul profilactic şi curativ al

fenomenelor de *senescență* (îmbătrînire), tulburări trofice, distrofii cutanate, eczeme, neurodermite.

Un rest al acidului para-aminobenzoic se află și în molecula *acidului folic* (*pteroilglutamic*, vitamina *M*, factor *U*):



Acidul folic se află în frunzele de spanac și în diferite organe ale mamiferelor ca, de exemplu, în ficat, fiind absolut necesar dezvoltării unor bacterii (*Streptococcus fecalis* și *Lactobacillus casei*), precum și în hematopoieză.

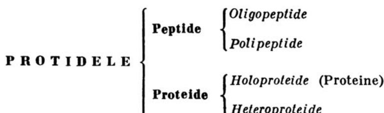
Para-aminobenzoatul de pteridină se numește *acid pteroic*.

25

PROTIDE

Protidele (gr. *protos*, primul) sînt substanțe macromoleculare, strîns legate de procesele vitale, a căror existență și manifestare nu pot fi concepute în lipsa acestor substanțe. Avînd un caracter de autoreînnoire necontenită, protidele reprezintă acea treaptă a materiei structurate și organizate, la nivelul căreia a apărut viața.

Protidele se clasifică astfel:

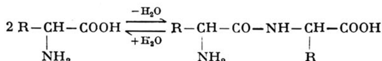


Între protide și viață există o legătură indisolubilă, relevată de faptul că organismul viu reprezintă singurul sistem care își sintetizează proteinele specifice necesare pe baza unor mecanisme de autoreglare și autocontrol. În organism protidele îndeplinesc un rol *structural* (plastic), avînd un conținut procentual de circa 87% în organismul unor bacterii, de aproape 62% în corpul omenesc și de 2–35% la diferite specii de plante.

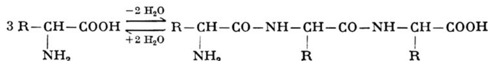
Protidele, fiind în stare coloidală şi avînd un caracter amfoter, reglează presiunea osmotică, permeabilitatea de membrană, echilibrul acido-bazic şi cel electrostatic, îndeplinind un rol *fizico-chimic* fundamental. Enzimele care catalizează selectiv cele mai multe dintre reacţiile chimice esenţiale pentru funcţionalitatea normală a celulelor, fiind de natură proteică, protidele îndeplinesc şi un rol *catalitic*. Deoarece prin degradarea protidelor se pune în libertate energia necesară proceselor intra- şi extracelulare, protidele îndeplinesc şi un important rol *energetic*.

25.1. PEPTIDE

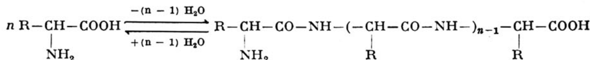
Prin condensarea a cel puţin două molecule de aminoacizi se formează substanţe cu caracter *amidic*, numite *peptide*, şi apă. Ele se numesc astfel, deoarece conţin una sau mai multe legături peptidice (—CO—NH—). De exemplu, la condensarea a două molecule de aminoacid se formează o moleculă de *dipeptidă*, eliminîndu-se o singură moleculă de apă :



la condensarea a trei molecule de aminoacid se formează o moleculă de *tripeptidă*, eliminîndu-se două molecule de apă :

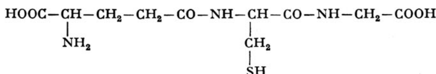


iar la condensarea a *n* molecule de aminoacid se formează o moleculă de *polipeptidă*, eliminîndu-se *n*-1 molecule de apă :

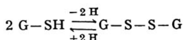


Unele peptide au un rol însemnat în organism : *carnozina*, *anserina*, *glutationul*, *hormonii hipotalamici*, *vasopresina* şi *ocitocina*, secretaţi de *nucleii paraventriculari* şi *supraoptici* din hipotalamus şi depozitaţi în lobul posterior al hipofizei, *corticotropina (hormonul adrenocorticotrop* sau ACTH) *hormonii pancreasului (insulina* şi *glucagonul)*, precum şi *parathormonul (hormonul glandelor paratiroide)*.

Glutationul (γ-glutamilcisteinilglicocol) :



este o tripeptidă, existentă în celulele animale şi vegetale. Această tripeptidă se reprezintă şi prin formula prescurtată G—SH. Glutationul îndeplineşte un rol însemnat în reacţiile redox din celule :



$$2\ G-SH \underset{+2H}{\overset{-2H}{\rightleftharpoons}} G-S-S-G$$

Trecerea de la glutationul redus la cel oxidat, care este o *hexapeptidă*, are loc datorită oxigenului molecular sub influenţa unor cantităţi infime de metale drept catalizatori, iar trecerea inversă se datoreşte unei enzime care se numeşte *glutationreductază.*

25.2. PROTEIDE

Proteidele (gr. protos), avînd acelaşi caracter structural şi funcţional complex (plastic, catalitic şi energetic), care a fost subliniat la protide, includ *holoproteidele* (proteinele propriu-zise) şi *heteroproteidele* (heteroproteine, proteine conjugate). Prin hidroliză totală se eliberează în cazul holoproteidelor numai aminoacizi, iar în cazul heteroproteidelor, pe lîngă aminoacizi, se eliberează şi componente *neproteice*, numite părţi *prostetice.* În funcţie de compoziţia chimică a acestor componente prostetice, heteroproteidele sînt : *cromoproteide, fosfoproteide, glicoproteide, lipoproteide, metaloproteide* şi *nucleoproteide,* după cum componenta respectivă este o substanţă colorată, un rest de acid fosforic, o componentă glucidică sau lipidică, un metal şi respectiv acizi nucleici.

Proteinele propriu-zise sînt principalii constituenţi ai protoplasmei din celulele vii. Proprietăţile fundamentale ale materiei vii ca, de exemplu, autoreînnoirea, excitabilitatea, creşterea şi reproducerea se datoresc numai proteinelor, iar *enzimele, anticorpii, pigmenţii respiratori, toxinele bacteriene, partea contractilă a muşchilor* şi mulţi *hormoni* sînt de natură proteică.

În compoziţia chimică a proteinelor intră : C(50—56%), O(20—23%), N(16%), H(6,8—7,8%) şi S(0—2%), iar în unele proteine există microelemente ca, de exemplu, Cl, Br, I, P, Cu, Fe, Co.

Masele moleculare ale proteinelor sînt cuprinse între 17 000 *uma* (mioglobină) şi 40 000 000 *uma* (virusul care produce viroza numită *mozaicul tutunului*).

Cînd masa moleculară a unei proteine este mai mare decît 850 000 *uma,* proteina respectivă poate fi considerată ca un *agregat macromolecular,* alcătuit din mai multe macromolecule unite între ele prin forţe de atracţie intermoleculare. De exemplu, masa moleculară a *hemocianinelor* (pigmenţi respiratori ai crustaceilor şi melcilor), determinată prin ultracentrifugare, este de ordinul $6{,}6 \cdot 10^6$. La alt *p*H al aceleiaşi soluţii s-au obţinut prin acelaşi procedeu valori ale masei moleculare de 2, 4, 8 şi chiar de 16 ori mai mici. Prin restabilirea *p*H-ului iniţial s-a reobţinut valoarea iniţială de $6{,}6 \cdot 10.^6$ Din acest exemplu şi din altele care s-ar putea da, s-a tras concluzia că proteinele sînt, de fapt, agregate macromoleculare complexe care pot fi scindate sub influenţa unor factori exteriori în agre-

gate mai mici, care au încă proprietăţile caracteristice ale proteinei dinaintea scindării.

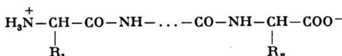
Proteinele diferitelor specii de plante şi animale se deosebesc de proteinele altor specii. Această însuşire a proteinelor se numeşte *specificitate* şi poate fi întîlnită chiar la proteinele indivizilor din aceeaşi specie.

După solubilitatea lor în apă sau în soluţii de electroliţi proteinele sînt de două feluri : *proteine insolubile (scleroproteine* sau *proteine fibrilare)* şi *proteine solubile (sferoproteine)*.

Proteinele insolubile includ : *keratinele* din fanerele epidermice, *colagenul* din tendoane şi oase şi *fibroina* din mătase. Scleroproteinele se află în stare solidă în organism, imprimîndu-i acestuia rezistenţa necesară la solicitările mecanice şi la agenţii din mediul său de viaţă.

Proteinele solubile există în celule atît în stare dizolvată cît şi sub formă de geluri hidratate. În grupul proteinelor solubile intră : *histonele* (proteine bazice, legate de acizi nucleici în nucleul celular), *albuminele (lactalbumina, ovalbumina* şi *seralbumina)* şi *globulinele (globulinele serice* α, β, γ, *fibrinogenul, tireoglobulina, edestina* etc.).

F. Hofmeister (1902) şi E. Fischer (1903) au elaborat teoria structurii polipeptidice a proteinelor, potrivit căreia macromoleculele acestor substanţe sînt formate din lanţuri polipeptidice, în care resturile α-aminoacizilor sînt unite între ele prin legături peptidice. De aceea proteinele sînt *amfioni macromoleculari* :



Punctul izoelectric al celor mai multe proteine se află în domeniul slab acid al *p*H-ului (4,6—5,4). Există însă şi *proteine acide* ca *pepsina* ($pH_i = 2{,}8$) şi *proteine bazice* ca *globina* ($pH_i = 8{,}1$) şi *clupeina* ($pH_i = 12{,}3$).

Proteinele, avînd un caracter polar foarte accentuat, sînt insolubile în solvenţi organici. Hidrosolubilitatea proteinelor este minimă la punctul lor izoelectric, dar creşte în ambele domenii (acid şi bazic) ale *p*H-ului. Hidrosolubilitatea proteinelor se datoreşte grupărilor funcţionale carboxilice $-COO^-$ şi aminice $-\overset{+}{N}H_3$.

În organismul viu proteinele neutralizează atît acizii cît şi bazele, îndeplinind rolul unor sisteme tampon, menţinînd astfel constant *p*H-ul lichidelor din organism. Proteinele se dizolvă în soluţii acide sub formă de cationi şi în soluţii bazice sub formă de anioni. Datorită acestui fapt orice proteină în soluţie acidă migrează spre catod (*cataforeză*), iar în soluţie bazică spre anod (*anaforeză*).

25.2.1. STRUCTURA PROTEINELOR

Cu ajutorul razelor X s-a ajuns la concluzia că în macromolecula unei proteine există 4 *nivele de orgaizare* sau *structuri* care, după gradul lor de complexitate, se numesc : *primară, secundară, terţiară* şi *cuaternară*.

Structura primară a proteinelor se referă la organizarea *intracatenară*, adică la numărul şi secvenţa resturilor de aminoacizi unite între ele prin legături chimice de tip covalent (σ).

Numărul lanţurilor polipeptidice se află determinîndu-se numărul aminoacizilor N-terminali sau C-terminali, fiecare catenă în parte avînd la o extremitate o grupare α-amino liberă şi la cealaltă o grupare α-carboxilică liberă. Dacă, de exemplu, se constată că o proteină oarecare conţine trei resturi de aminoacizi în poziţii N-terminale pentru fiecare mol de proteină, se poate conchide că în alcătuirea proteinei respective intră trei catene polipeptidice.

Reactivii utilizaţi pentru determinarea aminoacizilor N-terminali sînt: 2,4-*dinitrofluorbenzen*, *fenilizotiocianat*, *cianat de potasiu* sau *leucinaminopeptidază*, iar reactivii utilizaţi pentru determinarea aminoacizilor C-terminali sînt: *hidrazina*, *acidul performic*, *borohidrura de sodiu*, *mercaptoetanolul*, *bromcianul*, *carboxipeptidaza*, *pepsina*, *tripsina*, *chimotripsina* etc.

În produşii de degradare rezultaţi cu ajutorul procedeelor amintite mai sus se determină apoi secvenţa aminoacizilor prin procedee de identificare a aminoacizilor.

Structura secundară reprezintă al doilea nivel de organizare structurală a proteinelor, referindu-se la organizarea spaţială a macromoleculei proteice: catena polipeptidică are o formă elicoidală, numită *elice* α sau α-*helix*, între grupările $>$CO şi —NH ale resturilor de aminoacizi din spirele consecutive ale spiralei existînd legături de H intramoleculare. Un exemplu de structură secundară este cea a β-*keratinei*. Structura secundară a proteinelor poate fi investigată numai prin metode *fizicochimice* (spectroscopie în infraroşu, dichroismul în infraroşu etc.).

Structura terţiară a proteinelor se referă la interacţiunile existente între resturile aminoacizilor din catenele polipeptidice. L. Pauling consideră că fiecare elice α se înfăşoară sub forma unui *suprahelix* care are o spiră mare pentru fiecare 35 de spire ale elicei α. Şase suprahelixuri de acest fel sînt înfăşurate în jurul unui al şaptelea suprahelix ca o frînghie alcătuită din 7 fire răsucite. Structura terţiară se datoreşte legăturilor intramoleculare care sînt de 4 feluri: *legături* van der Waals, între resturile de hidrocarburi din catenele laterale, *legături de* H, între HO-fenolic al tirozinei şi gruparea carboxilică a acidului aspartic sau a acidului glutamic, între HO-serinei şi heterociclul imidazolic al histidinei etc.; *legături ionice*, între resturile —COOH ale aminoacizilor diprotici şi resturile —NH_2 ale diaminoacizilor; *legături disulfurice* S—S de tip covalent.

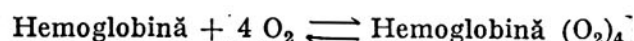
Legăturile amintite mai sus, implicate în structura terţiară a proteinelor, sînt mai labile decît legăturile chimice obişnuite. Acestui fapt i se datoreşte marea labilitate pe care o manifestă proteinele faţă de factori exteriori (*p*H, variaţii termice şi barice, reactivi chimici, raze ionizante etc.). Prin dezorganizarea structurii terţiare caracteristicile biologice ale proteinelor se schimbă radical.

Uneori în conformaţia care determină structura terţiară a unei proteine se produce o schimbare mică, de exemplu, prin adsorbţia unei substanţe cu o masă moleculară mică, schimbare numită *efect alosteric.* Acest efect poate fi observat mai ales la enzime. Structura terţiară poate fi cercetată prin difracţia razelor X. Ca exemplu de structură terţiară a proteinelor poate fi dată structura terţiară a *mioglobinei*, elucidată prin difracţia razelor X de biochimistul K e n d r e w.

Structura cuaternară reprezintă cel mai înalt nivel de organizare a proteinelor, în care interacţionează lanţuri polipeptidice independente, cu structuri primare, secundare, terţiare, ca în cazul hemoglobinelor. Structura acestora a fost elucidată tot prin difracţia razelor X de P e r u t z. Premiul N o b e l pentru chimie în 1962 a fost acordat biochimiştilor K e n d r e w şi P e r u t z.

Hemoglobinele sînt formate din gruparea prostetică roşie, numită *hem* şi din proteine incolore numite *globine* care variază de la o specie la alta. Fiecare moleculă de hemoglobină conţine cîte patru molecule de hem. Hemoglobina *A* din sîngele omului adult şi sănătos este formată din 4 lanţuri polipeptidice, identice două cîte două, numite lanţuri α şi β. Formula hemoglobinei *A* este $\alpha_2\beta_2$, fiecare lanţ polipeptidic fiind legat de cîte o moleculă de hem prin intermediul ionului Fe^{2+}. Hemul, $C_{34}H_{32}O_4N_4Fe$, este un compus al *protoporfirinei* $C_{34}H_{32}O_4N_4$ cu fierul divalent legat complex. Prin încălzire în prezenţa CH_3-COOH şi a NaCl globina este denaturată şi hemul se oxidează la *hemină* $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ (cristale roşii). Formulele structurale ale porfinei, ciclului porfinic, protoporfirinei, hemului şi heminei sînt cuprinse în figura 212.

În alveolele pulmonare concentraţia dioxigenului fiind mare, se produce oxigenarea hemoglobinei, adică transformarea ei în oxihemoglobină, adică în Hemoglobină $(O_2)_4$:



$$\text{Hemoglobină} + 4\,O_2 \rightleftharpoons \text{Hemoglobină}\ (O_2)_4$$

În capilarele sanguine concentraţia dioxigenului fiind mică, are loc descompunerea oxihemoglobinei în hemoglobină şi dioxigen necesar reacţiilor de oxidare. CO_2 format prin oxidarea substanţelor este transportat prin intermediul sîngelui venos de-a lungul venelor la plămîni, de unde este expirat.

Oxidazele sînt enzime cu structură cromoproteidică analoagă hemoglobinelor dar cu însuşiri diferite, deoarece partea lor prostetică este compusul complex al Fe cu protoporfirina. Dintre oxidaze amintim *catalazele* (sanguină, salivară etc.) şi *peroxidazele* care catalizează descompunerea peroxidului de dihidrogen H_2O_2 din organism, *citocromii a, b, c* şi *citocromoxidaza* (fermentul respirator al lui W a r b u r g). Pigmenţii respiratori din sîngele moluştelor (gasteropode, cefalopode etc.) şi al artropodelor (crustacei, arahnide, insecte etc.) se numesc *hemocianine* (cupruproteide). Din acest grup fac parte şi enzimele numite *fenoloxidaze.*

Proteidele conjugate care conţin resturi de H_3PO_4 se numesc *fosfoproteide*, dintre care amintim *cazeina* din lapte şi fosfoproteidele din ou numite *viteline.*

Proteidele conjugate ale căror grupări prostetice sînt *acizi nucleici* se numesc *nucleoproteide* şi se găsesc în toate celulele vii, în bacterii şi virusuri. Acizii nucleici sînt substanţe macromoleculare, hidrosolubile, care se clasifică în două grupuri : *acizi ribonucleici* (ARN) şi *acizi dezoxiribonucleici* (ADN).

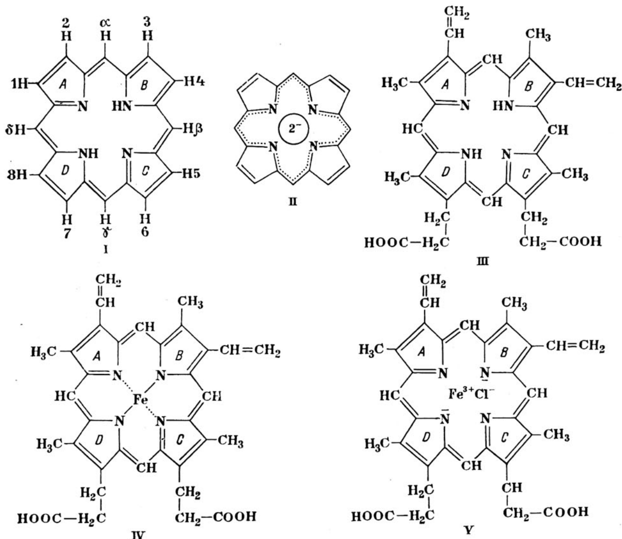


Fig. 212. Formulele structurale ale porfinei, I, ciclului porfinic, II, protoporfirinei, III, hemului, IV, şi heminei, V.

În compoziţia chimică a acizilor nucleici intră resturi de acid fosforic, pentozele numite *riboză* şi *dezoxiriboză* şi *bazele azotate purinice (adenina* şi *guanina*), precum şi *bazele pirimidinice (uracil, timină* şi *citozină).* În macromolecula unui acid nucleic intră un număr mare de *mononucleotide*, unite între ele prin legături monofosfodiesterice, formate din H_3PO_4 dublu esterificat.

Se cunosc trei tipuri de acizi ribonucleici : ARN *mesager* ($_m$ARN), ARN *ribozomal* ($_r$ARN) şi ARN *de transfer* ($_t$ARN). ARN mesager, descoperit de F. Jacob şi J. Monod poartă *mesajul genetic*, conţinut

în ADN, pe care îl transferă la ribozomi. Asupra modelului structural al macromoleculei ADN imaginat de S. D. Watson și F. H. C. Crick încă din 1962, Erlander de la Pasadena (S.U.A.) a semnalat (iunie 1974) unele nepotriviri neconfirmate însă pînă la data elaborării acestui curs.

26

GLUCIDE

Glucidele (gr. *glykys*, dulce), numite și *zaharide* sau *zaharuri* se formează în plantele verzi în cursul *fotosintezei*. După numărul atomilor de C din molecule, glucidele sînt : *dioze*, *trioze*, *tetroze*, *pentoze*, *hexoze* etc., pentozele și hexozele existînd în natură, iar celelalte fiind sintetice. După grupările aldehidă sau cetonă glucidele sînt *aldoze* (glucoza etc.) și *cetoze* (fructoza). Glucidele se clasifică și după numărul de glucide mai simple în care se transformă în cursul hidrolizei : *monozaharide*, *dizaharide*, *trizaharide*... *polizaharide*.

Mono-tetrazaharidele se numesc laolaltă *oligozaharide* (gr. *oligos*, puțin), spre deosebire de celelalte polizaharide.

26.1 MONOZAHARIDE

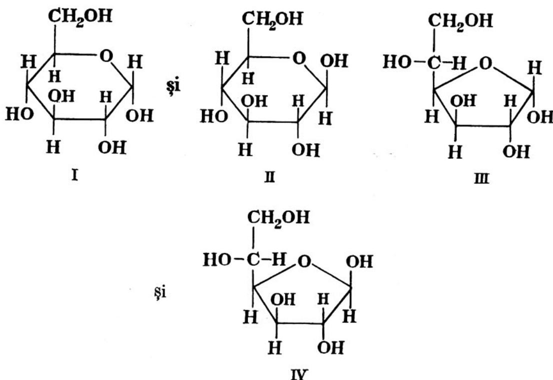
Cele mai însemnate dintre monozaharide sînt *pentozele*, $C_5H_{10}O_5$, și *hexozele*, $C_6H_{12}O_6$. Se cunosc patru *aldopentoze* : *D*(+) *xiloza*, *D*(—) *arabinoza*, *L*(+) *arabinoza* și *D*(—) *riboza*. Dintre acestea *D*(—) *riboza* și 2-*dezoxi-D*(—) *riboza* reprezintă componentele glucidice ale ARN și respectiv ADN. Cele două citopentoze sînt : *D-ribuloza* și *L-xiluloza*.

Cele mai importante hexoze sînt aldohexozele : *D*(+) *glucoza*, *D*(+) *manoza*, *D*(+) *galactoza* și cetohexoza numită *D*(—) *fructoza*, care reprezintă cele mai răspîndite monozaharide din natură, unde se află atît în stare liberă cît și sub formă de compuși (polizaharide și glucozide).

D(+) glucoza (zahăr de struguri) se află în stare liberă în fructe și flori alături de fructoză și zaharoză. Se află, de asemenea, în mierea de albine (amestec echimolecular de *D*(+) glucoză și *D*(—) fructoză). *D*(+) glucoza combinată cu sine însăși sau cu alte monozaharide formează dizaharide ca *maltoza*, *lactoza*, *zaharoza* și *celobioza*, precum și polizaharide ca *amidonul* și *celuloza*. În organismul animal *D*(+) glucoza există liberă în sînge (*glicemie*) și sub formă de *glicogen*, depozitat mai ales în ficat. Valorile normale ale glicemiei sînt cuprinse între 0,8 și 1,3‰. Atît excesul

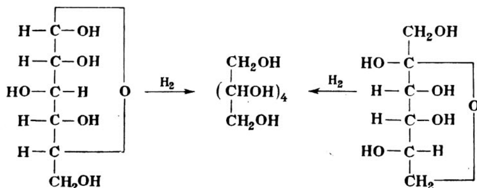
(hiperglicemie) cît şi deficitul *(hipoglicemie)* produc apariţia unor tulburări metabolice generale şi de ordin nervos *(polifagie, polidipsie, poliurie, glicozurie* în diabetul zaharat etc.).

$D(+)$ (glucoza) are 4 C* astfel încît numărul stereoizomerilor este $N = 2^n = 16$, fiecare dintre aceştia prezentîndu-se în cîte o formă α şi o formă β reversibile ($\alpha \rightleftharpoons \beta$), forme descoperite cu prilejul studierii fenomenului numit *anomerie* (mutarotaţie). α-$D(+)$ glucoza şi β-$D(+)$ glucoza au următoarele formule structurale *piranozice* I şi II şi *furanozice* III şi IV :



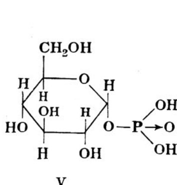
numite şi *formulele perspectivice* ale lui W. N. Haworth.

Monozaharidele sînt cristalizate, incolore, dulci şi solubile în apă. Prin reducere formează polioli. De exemplu, aldohexozele şi cetohexozele dau *hexitoli* :

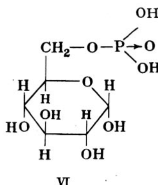


Dintre esterii fosforici ai monozaharidelor care participă la metabolismul glucidic cei mai însemnaţi sînt : *glucozo*-1-*monofosfat* (C o r i) V,

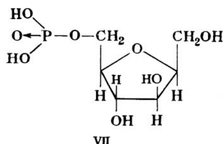
glucozo-6-*monofosfat* (R o b i s o n) VI, *fructozo*-6-*monofosfat* (N e u b e r g) VII și *fructozo* 1,6-difosfat (H a r d e n - Y o u n g) VIII:



V

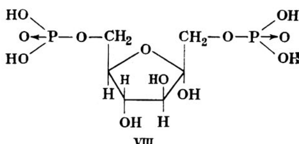


VI



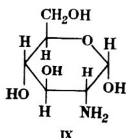
VII

și



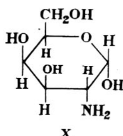
VIII

Dintre *aminoderivații* monozaharidelor cei mai însemnați sînt: *glucozamina* (chitozamina) IX și *galactozamina* (condrozamina) X. Glucozamina se formează prin hidroliza *chitinei* din tegumentul insectelor sub influența *chitinazei* care transformă chitina în chitozamină, determinînd astfel acumularea azotului animal în sol. Galactozamina este o componentă a *acidului condroitin-sulfuric* din țesutul conjunctiv și din cartilaje.



IX

;



X

26.2. POLIZAHARIDE

Din două molecule de monozaharide rezultă prin condensare o moleculă de *dizaharidă* și o moleculă de apă:



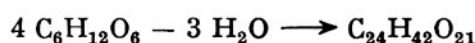
$$2\ C_6H_{12}O_6 - H_2O \longrightarrow C_{12}H_{22}O_{11}$$

din trei molecule de monozaharide se formează prin condensare o moleculă de *trizaharidă* și două molecule de apă:



$$3\ C_6H_{12}O_6 - 2H_2O \longrightarrow C_{18}H_{32}O_{16}$$

din patru molecule de monozaharide iau naştere prin condensare o moleculă de *tetrazaharidă* şi trei molecule de apă :

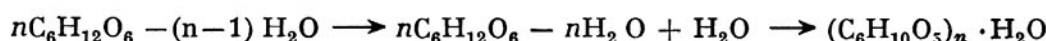


$$4\,C_6H_{12}O_6 - 3\,H_2O \longrightarrow C_{24}H_{42}O_{21}$$

Maltoza, *celobioza* şi *lactoza* sînt dizaharide *reducătoare* (reduc reactivii Fehling şi Tollens), iar *zaharoza* şi *trehaloza* sînt dizaharide *nereducătoare*.

Zaharidele amintite mai sus se numesc laolaltă *oligozaharide*.

Polizaharidele (poliozele) sînt substanţe macromoleculare care se formează prin condensarea a *n* molecule de monozaharide cu eliminarea a (*n*—1) molecule de apă. De exemplu, în cazul în care monozaharida este glucoza, formarea polizaharidei se reprezintă astfel :



$$nC_6H_{12}O_6 - (n-1)\,H_2O \longrightarrow nC_6H_{12}O_6 - nH_2O + H_2O \longrightarrow (C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$$

Indicele de polimerizare *n* avînd o valoare foarte mare (necunoscută încă), molecula de apă poate fi neglijată, astfel încît formula moleculară a polizaharidelor numite *glucani* (poliglucani) este $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Cele mai importante dintre polizaharide sînt *amidonul* (amilul) şi *celuloza*. Amidonul este un amestec format din *amiloză* care este *neramificată* şi *izoamiloză* care este *ramificată* şi se numea în trecut *amilopectină*. Lanţul poliozidic al amilozei este răsucit în spirală şi masa sa moleculară ajunge pînă la 500 000 *amu*, iar masa moleculară a izoamilozei ajunge pînă la 1 000 000 *amu*.

27

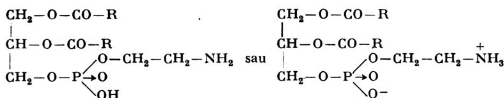
LIPIDE ŞI VITAMINE

27.1. LIPIDE

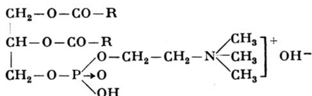
Lipidele sînt de două feluri : lipide *simple* (gliceride), despre care s-a amintit în 21.4.1. şi lipide *complexe*. Dintre acestea din urmă menţionăm : *glicerofosfolipidele*, *sfingomielinele* şi *glicolipidele*.

— *Glicerofosfolipidele* formate dintr-un rest de glicerină, două resturi de acizi graşi superiori, un rest de colamină sau de colină şi un rest de H_3PO_4. În grupul glicerofosfolipidelor intră : fosfogliceridele (acizii fosfatidici) despre care s-a vorbit în 16.1 (*v.* fig. 192), *etanolaminofosfolipide* (cefaline), *colinfosfolipide* (lecitine), *serinfosfolipide* şi *acetalfosfolipide* (plasmalogene).

— *Etanolaminofosfolipidele* ale căror molecule conţin un rest de glicerină, un rest de etanolamină, două resturi de acizi graşi superiori şi un rest de H_3PO_4 :

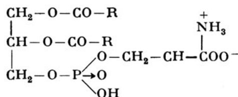


— *Colinfosfolipide* ale căror molecule sînt alcătuite dintr-un rest de glicerină, un rest de colină, două resturi de acizi graşi superiori şi un rest de H_3PO_4 :

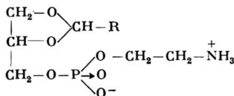


După poziţia hidroxilului esterificat cu H_3PO_4 colinfosfolipidele prezintă o izomerie de poziţie : 1 sau 3 colinfosfolipide (α-colinfosfolipide) şi 2(β)-colinfosfolipide. Avînd caracter amfionic, colinfosfolipidele formează soluţii coloidale cu apa. Fiind tensioactive, astfel de lipide complexe numite şi *lecitine* se îngrămădesc la suprafaţa de separare ulei-apă, reglînd permeabilitatea membranelor. Hidroliza lecitinelor este efectuată de *lecitinaze*.

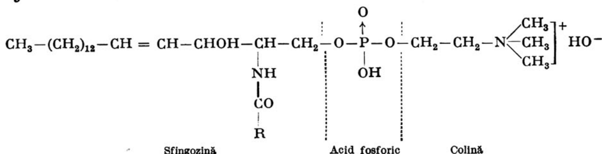
— *Serinfosfolipidele* ale căror molecule sînt formate dintr-un rest de glicerină, un rest de serină $HOH_2C-CH(NH_2)-COOH$, două resturi de acizi graşi superiori şi un rest de H_3PO_4 :



— *Acetalfosfolipidele* dau prin hidroliză glicerofosforiletanolamină şi aldehide ale unor acizi graşi. Una dintre cele mai probabile formule structurale ale acestor lipide complexe este :



— *Sfingomielinele.* Structural se aseamănă cu lecitinele, dar în locul glicerinei conțin un rest de sfingozină și, de aceea, se mai numesc *fosfosfingozide* :

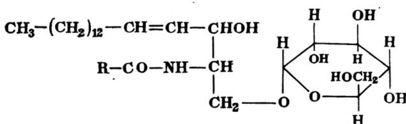


Acizii grași superiori frecvent întîlniți în sfingomieline sînt : acizii palmitic, $CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ și lignoceric, $CH_3-(CH_2)_{22}-COOH$.

Din cantitatea totală de fosfolipide sfingomielinele se află în proporție de 5—7% în țesutul nervos, de peste 38% în plasma sanguină și de 28 ± 5% în globulele sîngelui.

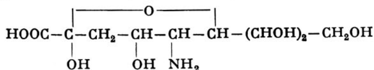
— *Glicolipide.* Lipidele care conțin în moleculă resturi de baze azotate și de glucide se numesc *glicolipide* și sînt de două feluri : *cerebrozide* și *gangliozide.*

Cerebrozidele se găsesc în creier, epinefrine, plămîni, eritro- și leucocite. În molecula cerebrozidelor intră, de exemplu, un rest de sfingozină, unul de acid gras și unul de galactoză :



De aceea cerebrozida amintită se numește *galactocerebrozidă.*

Gangliozidele, descoperite de Klenk (1941) în creierul unor suferinzi de *histiocitoză lipoidică* (sindrom Niemann-Pick)[1] conțin în moleculă un rest de sfingozină, unul de acid gras, trei resturi de glucide (cu precădere galactoză dar și glucoză) și un rest de *acid neuraminic* :



27.2. VITAMINE

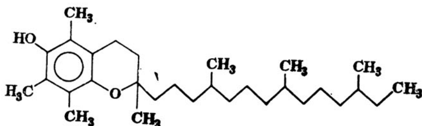
Sursa de provitamine și vitamine absolut necesare organismului animal și uman este reprezentată de hrana vegetală și de vitaminele sintetizate de flora bacteriană intestinală. Biosinteza provitaminelor și vitami-

[1] Reticuloză dismetabolică în care la unii copii se produce o supraîncărcare cu fosfolipide (sfingomieline și lecitine) a celulelor din sistemul reticulohistiocitar mai ales din splină, ficat și creier, unde pot fi puse în evidență celulele Niemann-Pick. Acest sindrom se manifestă clinic prin anemie, leucocitoză, *hepato-* și *splenomegalie*.

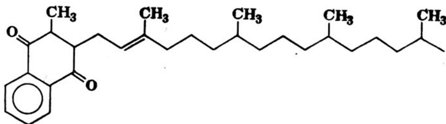
nelor aparţinînd exclusiv plantelor, raţia alimentară a animalelor şi omului trebuie să conţină şi vitamine. Fără provitamine şi vitamine organismul animal şi uman se îmbolnăveşte de *hipovitaminoze* şi *avitaminoze* care pot produce uneori moartea.

Vitaminele, după solubilitatea lor în diferiţi solvenţi, se clasifică în două grupuri : vitamine *liposolubile* şi vitamine *hidrosolubile* (acvosolubile). Din grupul vitaminelor liposolubile fac parte vitaminele *A*, vitaminele *D*, despre care s-a amintit, precum şi vitaminele *E* şi vitaminele *K*. În grupul vitaminelor acvosolubile sînt incluse : vitaminele complexului *B*, vitamina *PP* şi *acidul ascorbic* sau vitamina *C*.

Vitaminele *E* (tocoferolii) (gr. *tokos*, naştere + lat. *ferre* a produce) au fost izolate din uleiul embrionului de grîu. În lipsa lor se produc tulburări în metabolismul creatininei şi al glucidelor. Asigurînd funcţionalitatea aparatului genital vitaminele *E* se mai numesc şi *vitaminele antisterilităţii*. Există 8 vitamine *E* (lichide incolore), dintre care patru au o catenă saturată care derivă de la fitol (α-, β-, γ- şi δ-tocoferol) şi patru ale căror catene au cîte trei duble legături (α-, β-, γ- şi *δ-tocotrienol*). De exemplu, formula structurală a α-tocoferolului este :

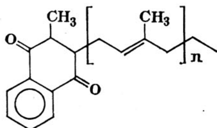


Vitamina K_1 (filochinona), existentă în plante verzi, are formula structurală :



A fost sintetizată prin condensarea 2-metilnaftohidrochinonei cu fitol în prezenţa acidului oxalic. Este un ulei galben, fotosensibil, produs în organismul animal de flora intestinală ; în lipsa vitaminei K_1 se produc tulburări în coagularea sîngelui.

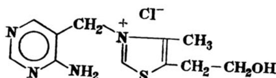
Vitaminele K_2 sînt sintetizate de bacterii, fiind cunoscute şi sub numele de *menachinone*-4, -6, -7 sau -9 (după numărul resturilor izoprenice din catena laterală) :



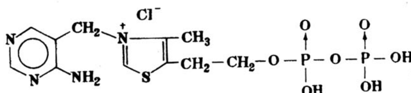
în care $n = 4,6,7,9$.

Vitamine hidrosolubile. Complexul vitaminic B este un amestec format din vitaminele B_1, B_2, B_6, B_{12} etc. care sînt extrase din drojdia de bere. Există în coaja de orez, în legume verzi, lapte, ouă, muşchi etc.

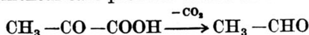
Vitamina B_1, *tiamina* sau *aneurina* există în tărîţele de orez, în legume, fructe, lapte şi drojdie de bere. Este o *sare cuaternară de tiazoliu* :



al cărui *ester pirofosforic* :



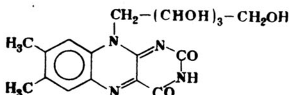
este cofermentul care produce decarboxilarea acidului piruvic :



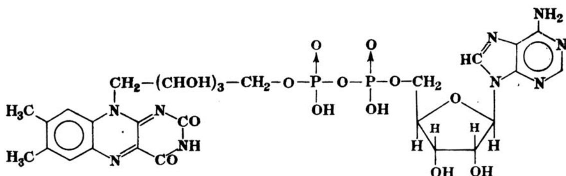
$$CH_3-CO-COOH \xrightarrow{-CO_2} CH_3-CHO$$

Consumatorii orezului decorticat, lipsit de vitamina B_1, se îmbolnăvesc de avitaminoză B_1, numită *beri-beri.*

Vitamina B_2, *riboflavina* sau 6,7-*dimetil*-9-*D*-*ribitilizoaloxazina* :

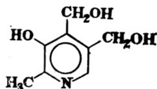


se află în drojdie de bere, ficat, rinichi etc. Vitamina B_2 intră în constituţia FAD (flavinadenindinucleotidă) :



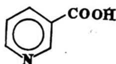
fiind coenzima fermentului galben al lui O. Warburg care activează respiraţia celulară. FAD-ul este şi gruparea prostetică a flavoproteinelor ca, de exemplu, diaforazele I şi II, *D*-aminoacidoxidaza etc.

Vitamina B_6 adermina, piridoxina (*2-metil-3-hidroxi-4, 5-dihidroximetil)-piridina* :



se află în drojdia de bere, grîu, porumb, creier, ficat etc. fiind sintetizată de flora bacteriană intestinală. Intră în alcătuirea unor enzime ca, de exemplu, *decarboxilazele, transaminazele. Avitaminoza B_6* produce carii dentare, distrofii musculare, esterie, insomnie etc.

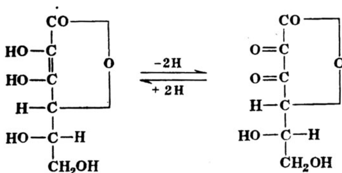
Vitamina PP, vitamina *antipelagroasă, niacina* sau factorul *PP* este amida *acidului nicotinic* (piridin-3-carboxilic) :



şi există în spanac, roşii, lapte, carne etc.

Vitamina B_{12}, vitamina *antianemică* sau *ciancobalamina* se află în ficat, carne etc. Este o combinaţie complexă a cobaltului care se poate obţine ca produs secundar la fabricarea streptomicinei din culturi de *Streptomyces griseus* şi se foloseşte în tratamentul anemiei pernicioase (B i e r m e r).

Acidul ascorbic (vitamina *C*, vitamina antiscorbutică), izolată de S z e n t-G y ö r g y (1927) din cortexul suprarenalelor şi din ardei. Este un reducător puternic (cristale *p. t.* 192°), oxidîndu-se la *acid dehidroascorbic* :



Se află în fructe şi legume proaspete, mai ales în *Hippohae rhamnoides* (catină albă), măcieş, pătrunjel, citrice, cartofi etc. *Avitaminoza* C se numeşte *scorbut* şi se tratează cu fructe citrice şi legume proaspete.

BIBLIOGRAFIE

Allinger, L. N., Allinger, J., *Structura moleculelor organice*, Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1973.

Arnaud, P., *Cours de chimie organique*, Gauthier—Villars—Paris, 1965.

Boyer, D. P., *The Enzymes*, Third Edition, Academic Press New York and London, 1973.

Ciorănescu, E., *Medicamente de sinteză*, Editura tehnică, Bucureşti, 1966.

Dumitru, I. F., Mager, S., Turcu, A., *Biochimie generală*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1973.

Dumitru, I. F., Iordăchescu D., Enzime, Editura medicală, Bucureşti, 1974.

Harper, A. H., *Précis de Biochimie*, Les Presses de L'Université Laval, Québec, Armand Colin, Paris, 1965.

Hegglin, R., *Diagnosticul diferenţial al bolilor interne*, Editura medicală, Bucureşti, 1969.

Hofman, E., *Dinamische Biochemie*, Editura Academiei, Berlin, 1966.

Ionescu, Al., ş.a., *Efectele biologice ale poluării mediului*, Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti, 1973.

Julg, A., *Chimie cuantică*, Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1971.

Manta, I., ş.a., *Biochimie medicală*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1968.

Marinescu, A., *Probleme de chimie*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971.

Negoiu, D., *Tratat de chimie anorganică*, vol. I şi vol. II, Editura tehnică, Bucureşti, 1972.

Neniţescu, C. D., *Chimie organică*, Ed. a VII-a, vol. I, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974.

Neniţescu, C. D., *Chimie organică*, Ed. a VII-a, vol. II, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974.

Neniţescu, C. D., *Chimie generală*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1972.

Oeriu, S., *Biochimie medicală*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974.

Pauling, L., *Chimie generală*, Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1972.

Rabega, C., *Familia halogenilor*, Editura ştiinţifică, Bucureşti. 1967.

Rabega, C., *Chimie generală*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti. 1970.

Rabega, C., Rabega, M., *Chimie pentru admitere în facultate*, vol. I şi vol. II, Editura Albatros, Bucureşti, 1973.

Rabega, M., Rabega, C., *Atomi, molecule, ioni*, Editura Ion Creangă, 1974.

Raicu, P., Ionescu-Varo, M., Gancevici, G., Moisescu, G., *Celula*, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1973.

Seaborg, T. G., Corliss, R. W., *Omul şi Atomul*, Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1974.

Voronkov, M. G., Zelcian, G. I., Lukeviţ, E., *Siliciul şi viaţa*, Editura ştiinţifică, Bucureşti, 1974.

Zsako, I., *Chimie fizică*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1973.

INDICE ALFABETIC

A

Abbeg, R. şi Bodländer, regula 129
Absorbţie 74
Abundenţă a izotopilor 108
Acetal 362
Acetalfosfolipide (v. plasmalogene) 415, 416
Acetamidă 391
Acetanilidă 390
Acetat bazic de plumb 294
— de aluminiu dibazic 266, 373
— — testosteronă 341
Acetazolamidă (Diamox) 291
Acetilcoenzima *A* 374
Acetilcolină 395
Acetilcolinesteraze 395
Acetilenă 299
Acetiluree 385
Acetofenonă 361, 365
Acetonă 303, 361, 365
Acetonitril 394
Acid abietic 319
— acelaic 370
— acetic 299, 303, 314, 369, 373
— acetilacetic (β-cetobutiric) 376
— acetilsalicilic (aspirină) 379
— acetondicarboxilic 378
— aconitic 378
— acrilic 373
— adipic 370, 393
— alcanoic 314
— aminoacetic (v. glicocol) 315, 400
— γ-aminobutiric (GABA) 401
— α-aminoglutaric (glutamic) 401
— α-amino-β-hidroxibutiric (v. treonină) 400
— α-amino-β-hidroxipropionic (v. serină) 400
— α-amino-β-sulfhidrilpropionic (v. cisteină) 400
— α-aminopropionic (α alanină) 400
— β-aminopropionic (β-alanină) 401
Acid aminosuccinic (v acid aspartic) 269, 401
— antranilic (orto-aminobenzoic) 401
— arahic 369
— ascorbic (v. vitamina *C*) 420
— aspartic 269, 401, 403
— behenic 369
— benzoic 27, 369, 373
— boric 288
— butiric 369, 373
— caprilic 369, 373
— caprinic 369, 373
— capronic 369, 373
— carbamic 384
— carbonic 384
— α-cetoglutaric 374
— γ-cetovalerianic (levulic) 320
— cianhidric (nitril formic) 394
— cianic 385
— citric (hidroxitricarbalilic) 374, 378
— 6-clordifenil-2,2′-dicarboxilic 309
— colanic 334
— colic (3, 7, 12-trihidroxicolanic) 334
— condroitinsulfuric 414
— crotonic 376
— dehidroascorbic 420
— dezoxicolic 334
— dezoxiribonucleic (ADN) 411
— difenic 309
— digalic (metagaloilgalic) 379
— α, α-dimetilglutaric 325
— dimetilmalonic 325
— α, α-dimetilsuccinic 325
— elaidinic (elaidic) 309, 374
— enantic 369
— etensulfonic 388
— fluorhidric 286
— folic (pteroilglutamic) 405
— formic 314, 369, 373
— fosforic 284, 285
— ftalic 370
— fumaric 308, 376
— geronic 325

Acid glicodezoxicolic 334
— glicolic (hidroxiacetic) 375, 376
— glicolitocolic 334
— glucuronic 343
— glutamic 269, 401, 403
— hemimelitic 370
— hexaclorostanic 28
— hexafluosilicic 286
— hexahidroxiantimonic 13, 130
— hexahidroxistanic 130
— β-hidroxibutiric 376
— 15-hidroxipentadecanoic 379
— δ-hidroxivalerianic 378
— izobutiric 369, 373
— izoftalic 370
— izovalerianic 369
— lactic (α-hidroxipropionic) 304, 375, 376
— lauric 369
— lignoceric 417
— litocolic (3-hidroxicolanic) 334
— maleic 308
— malic (monohidroxisuccinic) 375, 377
— malonic 370, 374
— mandelic 368, 377
— melitic 370
— metacrilic (metilacrilic) 373
— *meta*-aminobenzoic 401
— metatoluic 369
— metiletilacetic 369
— mezotartric 377
— miristic 369
— monocloracetic 376
— α-naftoic 369
— β-naftoic 369
— neuraminic 417
— 6-nitrodifenil-2,2-dicarboxilic 309
— oleic 309, 374
— ortosulfobenzoic 392
— ortotoluic 369
— oxalic 299, 301, 370, 374
— palmitic 369, 373, 417
— paraaminobenzoic (PAB) 402
— paraaminosalicilic (PAS) 379
— paratoluic 369
— pelargonic 369, 373
— percloric 130
— performic 409
— periodic 130
— picric (v. 2,4,6-trinitrofenol) 353
— pimelic 370
— propionic 314, 369
— pteroic 405
— ribonucleic de transfer (ARN_t) 411
— — mesager (ARN_m) 411
— — ribozomal (ARN_r) 411
— ricinoleic 376
— salicilic (ortohidroxibenzoic) 379
— sebacic 370
— silicic 286
— spiro-heptan-2,6-dicarboxilic 307
— stearic 369, 371, 373
Acid suberic 370
— sulfuric 286
— tartric (dihidroxisuccinic) 304, 375
— taurocolic 333
— taurolitocolic 334
— teluric 130
— tereftalic 370
— trimelitic 370
— trimetilacetic 369
— trimezic 370
— uric 299
— valerianic 369
Acidoliză 357
Acidoză 258
Acizi alcoolici 375
— aldonici 375
— anionici 254
— biliari 333
— Brönsted (donori de protoni) 254
— carboxilici 368
— cationici 254
— crotonici 373
— dezoxiribonucleici (ADN) 411
— dicarboxilici 370, 374
— fenolici 379
— fosfatidici (α și β) 350
— grași 370
— Lewis (acceptori de electroni) 254
— monocarboxilici 368, 369
— neutri 254
— nesaturați 373, 376
— nucleici 285, 411
— — virali 299
— policarboxilici 368, 370
— ribonucleici (ARN) 411
— zaharici 375
Acrilonitril 323, 394
Actinide 126
Actiniu 110
Addison, Thomas, boala 278, 343, 346
Adenină 411
Adonitol 351
Adrenalină 291, 390, 396
Adrenosteronă 347
Adsorbant 230
Adsorbat 230
Adsorbție 189, 230
— activată 189
— cromatografică (v. cromatografie) 230
— prin forțe van der Waals 189
Aer de heliu 15
Aeroemulsie 246
Aerosol 19, 246
Aerosuspensie 246
Afinitate pentru electroni 12
Agent alchilant 360
— cation-activ (v. săpun invers) 388
— de flotație 246
Albumine 408
Albuminurie 294

Alcadienă 316
Alcaloză 290, 346
Alcan 300, 314
Alcanol 268, 314
Alchenă 317
Alchil 300
Alchină 317
Alcool (v. alcanol) 268, 348
Alcool alilic 303
— benzilic 27, 348
— butilic primar 303
— — secundar 303
— — terţiar 303
Alcooldehidrogenază 296
Alcool etilic (etanol) 348
— izobutilic 303
— metilic (metanol) 348
— vinilic (etenol) 352
Alcooli monohidroxilici (monoli) 348
— nesaturaţi 348
— polihidroxilici (polioli) 348
— primari 348
— secundari 348
— terţiari 348
Alcoxid 301
Aldehidă acetică (etanal) 303, 360
— acrilică (propenal) 365
— benzoică 365, 367
— cinamică (fenilpropenal) 18, 26, 364
— crotonică (butenal) 26
— formică (metanal) 360
— glicolică (etanolal) 315
— levulică 320
— piruvică (metilglioxal) 365
— tricloracetică (cloral) 362
Aldehide alifatice 360
— aromatice 360
Aldohexoze 412
Aldol (aldehidă-alcool) 26, 364
Aldolizare 26, 364
Aldopentoze 412
Aldosteron 291, 345
Aldosteronurie 346
Aldoze 412
Aldoximă 363
Alenă (propadienă) 306
Alfaalanină (α-alanină) 400
Alfametilstiren (α-metilstiren) 323
Alfanaftilamină (α-naftilamină) 390
Alfanaftol (α-naftol) 353
Alizarină (1,2-dihidroxiantrachinonă) 317, 366
Allen şi Doisy, test 342
Alocimen 318
Amagat, legea 178
Amestec racemic 305
— răcitor 205
Amfinatochinonă (2,6-naftochinonă) 366
Amfion (ion dipolar) 398
Amfion macromolecular 408
Amfolit 253
Amide alifatice 391
— aromatice 391
— disubstituite 391
Amide monosubstituite 391
— primare 391
— secundare (imide) 391
— terţiare 391
Amidon (amil) 287, 412, 415
Amigdalină 368
Amilază (ptialină) 293
Amiloză (amilopectină) 415
Amine alifatice 389
— aromatice 389
— primare 389
— secundare 389
— terţiare 389
Aminoacidurie generală 295
Aminoacizi 395, 398
— esenţiali 404
Aminoalcan 314
Aminoalcooli 395
Aminobenzen (anilină) 299, 390
Aminoetanol (v. colamină) 315, 395
Aminofenoli 395
Aminoplaste 366
Amofos 287
Ampère, André-Marie 53
Anabolizant 341
Anaclorhidrie (achilie) 279
Anaforeză 227, 408
Analiză calitativă 43
— cantitativă 43
— conductometrică 43
— conformaţională 312
— potenţiometrică 43
Anderson, C. 119
Andrews, Thomas 181
3,17-Androstendionă 340
Anemie hemolitică 294
Anestezină 404
Anetol 358, 359
Aneurină (v. tiamină, vitamină B_1) 282
Angiografie 85
Anhidridă acetică 382
— acetoformică 382
— benzoică 382
— citraconică (metilmaleică) 378
— ftalică 382
— itaconică 378
— maleică 309
— succinică 382
Anhidride acide 381
Anilină 299, 390
Anizotropie 162
— discontinuă 164
Anomerie 413
Anserină 406
Anteraxantină 329
Anticorpi 407
Antidetonant 294
Antiferomagnetism 136
Antilegătură 142
Antipod optic (enantiomer) 304
Antispumant 246
Antracen 315, 317, 366
Antrachinonă 361, 366

Apă de cristalizare 236
— — hidratare 236
— legată 236
— liberă 236
— oxigenată 320
Apatită 286
Ape mume 23
Apoferitină 298
Arabinoză 351, 412
Arabitol 351
Arene monociclice 317
— policiclice 317
Areometru 207
Arginază 297
Arginină 401, 403
Argininfosfat 285
Arrhenius, Svante 188, 197
Aslan, Ana 404
Asparaginază 269
Astacină 329
Astatin 9
Astaxantină 329, 330, 349
Aston, Francis William, scară 57
— — — spectrograf 55, 108
Auroxantină 329
Autotrof 288
Avogadro, A. legea 54
— — numărul 47, 61, 62, 135, 203
Axeroftol (v. vitamină A_1) 327
Azometine (baze Schiff) 364
Azotat de amoniu 284
— — calciu (v. salpetru de Norvegia) 284
— — potasiu 284
— sodiu (v. salpetru de Chile) 284
Azotiperite (iperite azotate) 360
Azotobacter 283
Azulenă 319
Azurită 266

B

Bachelite 367
Baeyer, Adolf von, teoria tensiunii în cicluri 311
BAL (British Anti-Lewisite, 2,3-dimercaptopropanol) 296
Balanță de torsiune (v. Eötvös Lorand) 46
Balata 320
Balmer, J. J., seria 76
Bandă de conducție 12, 168
Barieră de potențial 168
Barkla, C. G. 83
Bartlett, T. 120
Basedow, boala 280
Baze anionice 254
— neutre 254
— pirimidinice 411
— purinice 411
Bequerel, Henry 109
Beckmann, E., termometru 218
— — transpoziția 393
Benzaldehidă (v. aldehidă benzoică) 365, 367
Benzen 154, 300
Benzidină 357
Benzofenonă 365
Benzoină 366
Benzonitril 394
Beri-beri (avitaminoză B_1) 419
Bernall, John 159
Berthellot, M. 299
Berthollet, Claude Louis 48
Berzelius, Jakob Jöns 64, 299
Betaalanină (β-alanină) 401
Betacaroten (β-caroten) 325
Betanaftol (β-naftol) 353
Bethe, Hans Albrecht, ciclu 124
Biltz, procedeu 234
Biocatalizator 190
Biocataliză 190
Bioelement 274
Biot, J. B. 304
Bitum 282
Biuret 385
Bixindialdehidă 325
Bloch, F. 168
Bodanski, unitate 285
Boisbaudran, Lecoq de 127
Bohr, Niels, magneton 90
— — model atomic 86
Bohr-Sommerfeld, model atomic 89
Boltwood, B. 110
Boltzmann, Ludwig, constanta 73, 178
Bombă calorimetrică 194
Bor 288
Borax 288
Borneol (camfor de Borneo) 319, 348
Born, Max 94
Borohidrură de sodiu 409
Boyle, Robert 172, 173
Brackett, F. S., seria 78
Bradicardie 290
Bragg, Lawrence (junior) 82
Bragg-Vulf, legea 82
Bragg, William H. (senior) 82, 89
Bredig-Svedberg, metoda 222
Brillouin, L. 168
Broek, van der 84
Broglie, Louis de, relația 94
Brom 279
Bromcian 409
Bromhidrat de dietiloxoniu 357
— — dimetiloxoniu 357
Bromism 279
Brönsted, J. N. și Lowry, T. M., teoria 253, 398
Brown, Robert, experiment 171
Büchner, pîlnie 22, 223
Bugenberg de Jong, N. G. 240
Bunsen, R. 208
Butan normal 303
Butanonă 314
Butantetrol (v. eritritol) 305, 348, 349
Butenal 364

Butenaddt, A. 340
γ-Butirolactonă 378
Butlerov, Aleksandr Mihailovici 14, 45, 299, 364

C

Cafeină 299
Calcemie 292
Calcitonină 293
Calciu 292
Calcul nazal (rinolit) 293
— renal 374
— salivar 293
— stoechiometric 65—72
Californiu 10
Calomel 296
Căldură atomică 64
— de dizolvare 205
— — formare 194
— — neutralizare 255
— — reacţie sub presiune constantă 193
— — — — volum constant 193
— molară 195
— — de ardere 194
Cameră cu bule 115
— — ceaţă 115
Cannizzaro, Stanislao, reacţia 27 364
Caprolactamă 393
Capron (relon, perlon L) 393
Captură *K* 115
— *L* 115
Carbilamină (izonitril) 395
Carbonat acid de amoniu 284
Carbonatapatită 285
Carbon cuaternar 300
— primar 300
— secundar 300
— terţiar 300
Carboxipeptidază 269, 409
Carnozină 406
Carom 324
Carotaj radioactiv 125
Carotenază 327
Caroteni (provitamine A) 327
Carotenodermie 329
Carotenemie 329
Carotenoizi 324, 348
Carr-Price, reacţia 328
Carvacrol 353, 355
Carvomentol 319, 348
Cassius, purpură 243
Cataforeză 227, 408
Catalaze 188, 294, 297, 410
Cataliză 187
Catalizator 187
Catecholamine (catecholi) 291, 398
Cationit 367
Cauciuc 299, 320
Caustobiolitic 316
Cazeină 367, 410
Celobioză 412
Celulă fotoelectrică 80, 169
— osmotică (v. osmometru) 212
Celuloză 412, 415
Centrifugare 20, 21
Centrifuge 21
Cerebrocupreină 295
Cerebrozide 417
Cernere 23
Ceruloplasmină 294
Cetone alifatice 361
— aromatice 361
— mixte 361
17-Cetosteroizi 347
Cetoxime 363
Cetoze 412
Charles, J. A., legea 176
Chimotripsină 409
Chinitol-*cis* 351
Chinitol-*trans* 351
Chinone (dicetone aromatice) 361
Chitină 414
Chitinază 414
Chitozamină (glucozamină) 414
Cianamidă de calciu 284
Cianat de amoniu 385
Ciancobalamină (v. vitamina B_{12}) 298
Cianhidrol (cianhidrină) 363
Cianogen (cian, etandinitril) 394
Cibet 368
Cibetonă 368
Cicladienă 317
Ciclan (cicloparafină) 317
Ciclofosfamidă (endoxan, citoxan) 360
Ciclohexan 300, 312
Ciclohexandiol 349, 351
Ciclohexanhexol (inozitol) 349, 351
Ciclohexanpentol (quercitol) 349, 351
Ciclopentan 300
Ciclu α-iononic 326
— β-iononic 325
Cilindrurie 294
Cimen (metil-para-izopropilbenzen) 318
Cinetică chimică 182
Cisteină 282, 297, 400, 403
Cistină 282, 400
Citocromi 297, 410
Citronelol 318, 348
Clark 11
Clarke, Frank 11
Cleve, P. T. 127
Clivaj 164, 371
Clor 278, 279
Cloracetofenonă 365
Cloral (v. aldehidă tricloracetică) 362
Cloremie 278
Clorhidrat de dietiloxoniu 357
— — dimetiloxoniu 357
— — morfină 234
Clorofilă 287, 291, 319
Cloroformiat de etil 383
— — metil 383
Cloroplast 325

Cloropren (2-clorbutadien) 324
Clorotiazidă (diuril) 291
Clorură de acetil 381
— — benzoil 381
— — carbamil (clorură de uree) 383
Clupeină 408
Coacervare 240, 241
Coacervat 240, 241
Coagulare 233
Coalescență 240
Cobalt 298
Cobaltoterapie 125
Coborîre molală a punctului de solidificare (constantă crioscopică) 218, 219
Cocarboxilază (v. tiaminpirofosfat) 285, 297
Coeficient de absorbție a unui gaz 208
— — solubilitate 206
Coeziune 45
Colaps vascular periferic 290
Colargol 243
Colecalciferol (v. vitamină D_3) 335
Colestan 332
Colestanol 332, 348
Colesterol 331, 348
Colină 395
Colinesterază 292, 297
Colinfosfolipide (lecitine) 415, 416
Colofoniu (sacîz) 319
Coloid 220
— electrolitic 236
— protector 242
Combinație liniară a orbitalilor atomici (L.C.A.O.) 142
Compoziție izotopică 108
Concentrație a ionilor de hidrogen 256
— molală 206, 207
— molară 206, 207, 215
— procentuală 206, 207
Condrozamină (galactozamină) 414
Conductometrie 44
Conformer 310
Congelare fracționată 18
Conjugare p-π 153, 390, 392
— π-π 153
Constantă Boltzmann (k) 73, 135, 178
— crioscopică 218, 219
— Curie 135
— de aciditate 250, 372
— — — termodinamică 250, 372
— — bazicitate 252, 389
— — dezintegrare radioactivă (λ) 111
— — ionizare 199
— dielectrică (ε) 198
— ebulioscopică (E) 218
— Planck (h) 78, 79
— Regnault (R) 177, 188
Contor de scintilație 115
Coolidge, tub 80
Cooper, A. S. 299
Copolimerizare 323
Coprostan 332
Coprostanol 332, 348
Coroziune 204
Coroziune electrochimică 204
Corpus luteum (corp galben) 342
Corticosteron 343
Corticotropină (ACTH) (v. hormon adrenocorticotrop) 291, 343, 406
Cortizol 343
Cortizon 289, 291
Cottrell, procedeul 228
Coulomb, Charles, legea 72
Cozimază 297
Creatinfosfat 285
Crep 320
Crezoli 353
Crioscop 219
Crioscopie 218, 219
Criptoxantină 329, 348
Cristal 161—169
Cristale lichide 170
— mixte 17
Cristalizare fracționată 23
Cromatografie 44, 230
Cromatogramă 230
Cromoproteide 407
Crookes, William, tub 80
Cross linking effect 360
Crotonizare 26, 364
Cumulene 306
Cuproxam (reactiv Schweitzer) 236
Cupruproteină 294
Curbă de neutralizare 255
Curide 126
Curie, M. și P. 109
Curie, punct 135, 136
— unitate 115
Cushing, sindrom 291, 343

D

Dalton, John, legea referitoare la dizolvarea unui amestec gazos într-un lichid 209
Dalton, John, legea proporțiilor multiple 51
Dalton, unitate (uma) 57
Davisson, C. 94
Debierne, A. 110
Debye 149
Debye, Peter 149, 171, 200
Decalină 313
Decarboxilaze 420
Defect de masă 121, 122
Defectoscopie 85
Deflegmare (fracționare) 18
Degenerscență hepato-lenticulară 295
Dehidroaxeroftol (v. vitamină A_2) 328, 348
7-Dehidrocolesterol 335, 348
11-Dehidrocorticosteron 343
22-Dehidroergosterol 336
7-Dehidrositosterol 336
7-Dehidrostigmasterol 336
Democrit 44
Dempster, A. J., spectrograf 108

Densitate a ionilor în plasmă 182
— de probabilitate (ψ^2) 95, 96
Descompunere chimică 24
— enzimatică 24
— fotochimică (fotoliză) 24
— termică 24
Desorbţie 190, 230
Detentă 181
Detergent 247, 388
Determinare colorimetrică a *p*H-ului 258
— potenţiometrică — —258
Deuteriu 10, 107
Deuteron 10, 107
D e w a r, structură 154
11-Dezoxicorticosteron (DOCA) 290
11-Dezoxicortizol 345
Dezoxiriboză 411, 412
Diabet bronzat 297
— insipid 346
— zaharat 289
Diacetat de aluminiu monobazic 373
Diacetil (butandionă) 361, 366
Diaforaze 419
Dialdehide 361
Dializă 17, 2?3
Dializor 17, 223
Diamagnetism 131, 134
Diaminobutan (putresceină) 390
Diaminohexan 393
Diaminopentan (cadaverină) 390
Diatomit 230
Diazot 283
Diazotare 352, 353
Dibenzantracen 317
Dibenzil 366
2,4-Dibromfenol 353
Dibromindigo (purpură) 279
Dibromtirozină 279
Dibromură de carbonil 383
Dicetone alifatice 361
— aromatice 361
2,5-Dicetopiperazine 399
Dicianură mercurică 296
Diclordietilsulfonă 360
Diclordietilsulfoxid 360
Diclorură de carbonil (v. fosgen) 383
— — ftalil 381
— — oxalil 381
— mercurică 296
Dielcometrie 44
Dietilamină 390
Dietilditiocarbamat 295
Dietileter 356, 357
Difenil 309
Difenileter 356
Difenil-dinaftil-alenă 306
Difenol 355
Difosfat de dietildihidroxistilben 342
Difractare a razelor *X* prin cristale 81—82
Difracţie electronică 94
Difuziune 17, 45, 171, 210
— combinată a luminii (v. R a m a n, efect) 43
Digitală (digitalis purpurea) 334
Digitonină 334
Digliceride 386
1,2-Dihidroxiantrachinonă (alizarină) 317, 366
3,5-Diiodtirozină 279, 281, 402
2,3-Dimercaptopropanol (v. BAL) 296
Dimetileter 356
Dinamită 350
2,4-Dinitrofenol 353
2,4-Dinitrofluorbenzen 409
Dioxigen 281, 287
Dioze (dizaharide) 412
Dipeptide 406
D i r a c, P a u l A d r i e n M a u r i c e 94
Dismutaţie (disproporţionare) 24, 27
Disociaţie electrolitică 196—199
— termică 192
Distilare fracţionată 18
— izotermă 213
— în vacuum (vid) 18
Distrofie endemică tireopată (DET) 280
Diterpenoide 316
Diuretic 289
Dizaharide 412, 414
Dizolvant 15
Dizolvare fracţionată 23
Dolomit 286
D o n n a n, F., teoria 237
D o r n, efect 227
D u B o i s R e y m o n d, E m i l e 230
Dulcitol 351
D u l o n g, P. L. şi P e t i t, A., regula 63
D u t r o c h e t, R. osmometru 212
Dvimangan (reniu) 127

E

Ebonită 322
Ebulioscop 218
Ebulioscopie 217—218
Echilibru acido-bazic 289
— chimic 184
— radioactiv 113
Echivalent chimic 48—51, 192
— electrochimic 203
— gram 49, 206
Ecvilenină 341, 353
Ecvilină 341, 353
Edem pulmonar 281
Edestină 408
Efect alosteric 410
— de conjugare 153
— — curgere 227
— — nivelare 248
— — sedimentare (v. D o r n, efect) 227
— electromer 152
— F a r a d a y - T y n d a l l 224, 225

Efect fotoelectric 45, 79, 80
— — invers 82
— Joule-Thomson de încălzire 181
— — — — răcire 181
— termic (căldură de reacție) 193
— termoelectric 45
— tunel 168
Efedrină 396
Einstein Albert, ecuația fotoelectrică 79, 171, 224
Ekaaluminiu (galiu) 127
Ekabor (scandiu) 127
Ekamangan (tehnețiu) 127
Ekaradon (Ekaemanație de radiu) 128
Ekasiliciu (germaniu) 127
Ekatantal (poloniu) 127
Electrodializă 223
Electrodializor 223
Electroforeză 227
Electrolit 30
Electroliză 30, 201, 202
Electronegativitate 129
Electronvolt 47
Electroosmoză 227
Electropozitivitate 129
Element chimic 9
— — organogen 300
Emulgator (stabilizator) 244
Emulsie 221, 243
Emulsionare 244
Emulsoid 235
Endosmoză 212, 215
Energie de activare 188
— — ionizare 12,131
— — legătură moleculară 147
— — — nucleară 121
— — rezonanță 155
— internă 195
— superficială 229
Enoli 348, 352
Entalpie 195
Entropie 73
Enzime 190, 407
Eötvös, Lorand 46
Epicolestanol 340
Erbicide 299
Ergocalciferol (v. vitamină D_2) 333, 348
Ergosterol (v. provitamină D_2) 331, 333, 348
Eritritol 305, 348, 349
Eritrocupreină 294
Eritropoieză 298
Ester etilic al acidului carbamic 384
— metilic — — — 384
— Cori 413
— Harden-Young 414
— Neuberg 414
— Robison 414
17 α-Estradiol 342
17 β-Estradiol 340, 342, 353
Estragol 358, 359
Estratrien 341
Estriol 353
Estronă 342, 353
Etanal 314, 352, 365, 367
Etandial (v. glioxal) 315, 361, 365
Etandiol (v. α-glicol) 301, 315, 348
Etanol 348
Etanolal 315
Etanolaminofosfolipide (cefaline) 415, 416
Etenol 352
Eter etilic 356, 357
Eteri alifatici 356
— aromatici 356
— fenoli naturali 359
— micști 356, 357
Etilfenileter (fenetol) 357
Etilizonitril 395
Euforbiaceae 320
Eugenol 358, 359
Euler, von 327
Evaporare 24
Exaltolidă 379
Exaltonă (ciclopentandecanonă) 368
Exosmoză 212, 215
Experiența perechilor 119
Exponent al acidității ($pK = -\lg K$) 372
Exsicoză 290
Eyring, H. 171

F

Factori pedo-climatici 275
— gușogeni 280
Fajans Kasimir 114
Faraday (F), constanta 203, 239
Faraday Michael 181, 203
Fază dispersă 19, 221
Fehling, reacția 365, 415
Fenantren 316
Fenazină 391
Fenilalanină 400
Fenilendiamine 391
Fenilhidrazină 363
Fenilhidrazonă 363
Fenilizotiocianat 409
Fenol 352
Fenolază 294
Fenoli monohidroxilici (monofenoli) 352
— polihidroxilici (polifenoli) 352
Fenoloxidaze 410
Fenoplaste (bachelite) 366, 367
Fenoxid 301, 353, 356
Ferite 136
Feritină 298
Fermentație alcoolică 24
— lactică 376
Fermi, unitate 119
Fermi, Enrico 123, 168
Feromagnetism 131
Fersman, Aleksandr Evghenovici 11
Fibre poliamidice 393
Fibrinogen 293, 408

Fibroină 408
Fick, A., legea 211
Fier 297
Fierbere — condensare a vaporilor 24
Filtrare 20, 22
— sub presiune 22
— în vacuum 22
Filtru-presă 22
Fischer, E. 299, 408
Fisiune nucleară 10, 123
Fitol 319, 348
Fitină 293, 352
Fitoplancton 282
Fitoporfirine 316
Fitosterol 331
Fixanol 388
Fizică chimică 42
Flavinadenindinucleotid (FAD) 419
Flavoxantină 329, 330
Flerov, G. N. 10
Floroglucină 355
Flotație cu spumă 246
— — ulei 245
Fluid 171
— supracritic 180
Fluor 277
Fluoropatită 277
Fluoroză 278
Formamidă 391
Formol (formalină) 366
Forțe nucleare 119
— van der Waals 172, 189, 190
Fosfatază acidă 285
— alcalină 285
Fosfat diacid de amoniu 287
— monoacid — — 287
— neutru — — 287
Fosfaturie 285
Fosfogliceride 415
Fosfolipide 285
Fosfoproteide 285, 367, 407, 410
Fosfor 284
— alb 284
Fosforit 286
Fosgen 315, 382
Fotoconductor 169
Fotoelectron 79
Fotoliză 24, 336
Foton 78
Fotosensibil 79, 169
Fotosinteză 125, 412
Frenkel, I. I. 123, 171
Freundlich, H. 170, 232, 240
Friedel, Charles 169
Frisch, O. R. 123
Fructoză 412
Ftalidă 379
Ftalimidă 392
Fumarază 377
Fuziune nucleară 123, 124

G

Gadoliniu 134
Galactoză 412
Galactozamină (condrozamină) 414
Galalit 367
Galat de bismut dibazic (dermatol) 380
Gale (gogoși de ristic) 380
Galvanoplastie 204
Gammagrafie (defectoscopie cu raze γ) 86
Gangliozide 417
Gangă 23
Gapon, F. 120, 230
Gay-Lussac Joseph Louis, legea volumelor constante 54
Gaz monoatomic (rar) 11
— perfect 172
— real 172
Gaz-volumetrie 43
Geiger-Müller, contor 115, 116, 125, 280
Gel 240
— sineretic 242
Gelatinizare (gelifiere) 240
Gențiobioză 368
Geranial (citral-a) 318
Geraniol 318, 348
Germer, L. H. 94
Gerovital H_3 404
Ghiorso, Albert 10, 136
Gibbs, Jossuah Willard (v. regula fazelor) 19, 231
Gibbs, unitatea 232
Gigaelectronvolt (GeV) 47
Glicemie 412
Gliceride 373
Glicerină 348, 349
Glicerofosfolipide 415
Glicocol 315, 333, 403
Glicocolat de cobalt 399
— — cupru 399
Glicogen 412
α-Glicol (etandiol) 301, 315, 348
Glicolipide 417
Glicoproteide 407
Glicozurie 295, 413
Glioxal 315
Gliptali 350
Globină 408
Globuline serice (α, β și γ) 408
Glucagon 397
Glucani 415
Glucide (zaharide, zaharuri) 412
Gluconat de calciu 292
Glucoză 412
Glucozamină (chitozamină) 414
β-Glucozidază 269
Glutaminază 269
Glutation 282
Glutationreductază 407
Goepert-Mayer, Maria 120
Gonadotrofine 341

Goudsmit, S. 90
Grad de disociație termică 193
— — dispersie 220
— — hidroliză 267
— — ionizare 182, 198
— — polimerizare 320
Graham, Thomas 17, 220, 242
Grăsimi 386
Grignard, V., compuși 363
Groapă de potențial 168
Grup cibotactic 171
Guaiacol 358
Guanină 411
Guano 285
Guldberg, G. M. 183
Gume 244
Gurvici, L. G. 232
Gutapercă 320
Gutowski, H. S. 392

H

Hahn, Otto 10, 110, 123
Hahniu 10, 136
Halogenoalcan 268
Hantzsch, A., teoria cromoforică 261
Hardy-Schultze, regula 233
Harries, C. 320
Haworth, W. N. 413
Haxel, O. 120, 312
Hausmanită 16
Heisenberg, Werner, principiu al nedeterminării 98
Heitler, W. 139
Heliu 15
α-Helix 409
Hem 282, 410
Hematopoieză 295
Hematurie 294
Hemeralopie 328
Hemină 410
Hemocianine (cupruproteide) 407
Hemoclazie (hemoliză) 216
Hemocromatoză 297
Hemoglobină 282, 297
Hemolizine 216
Hemosiderină 298
Hess, G. H., legea 196
Hess, Victor Francis 119
Heterocicli pentaatomici 315
— hexaatomici 315
Heteroproteide 407
Heterotrof 288
Heusler, aliaj ($MnAlCu_{12}$) 134
Hevea brasiliensis 320
Hexahidroxibenzen 351, 355
Hexametilentetraamină (v. urotropină) 364
Hexapeptidă 407
Hexestrol 342, 353
Hexitol 348, 349, 413
Hexoze 412
Hibridizare *sp* (digonală) 147
Hibridizare sp^2 (trigonală) 145
— sp^3 (tetragonală) 144
— sp^3d 104
— s^2p^3d 104
— sp^3d^2 104
— s^2p^4d 106
— $s^2p^3d^2$ 106
— sp^3d^3 106
Hidrargir 296
Hidrargirism 296
Hidratare a ionilor 197
Hidrat de aldehidă 362
— — cetonă 362
— — cloral 362
Hidrazină 363, 409
Hidrazonă 363
Hidrocarburi alifatice (alcani) 317
— aromatice (arene) 317
— carotenoidice (v. poliene) 316, 324, 325
— ciclice (ciclani) 317
Hidrochinonă (v. paradifenol) 351, 355
Hidroclortiazidă 289
Hidrocortizon 343
Hidrofugare 373
Hidrogen greu (deuteriu) 10
— supragreu (tritiu) 10
— ușor (protiu) 10
Hidrolaze 269
Hidroliză a sărurilor 265—267
— enzimatică 269
Hidrosol 170
Hidrosuspensie 243
25-Hidroxicolecalciferol (25-hidroxivitamina D_3) 335
17-Hidroxicorticosteron (cortizol) 343
Hidroxihidrochinonă 355
Hidroxilamina 363
Hidroxilapatită 277, 285
Hidroxilază 335
Hidroxiprolină 402
Hidruri 129
Hinshelwood, C. J. 191
Hiperaldosteronism primar (sindrom Conn) 346
— secundar 346
Hiperazotemie 294
Hipercalcemie 292
Hiperclorhidrie (hiperaciditate gastrică) 279
Hiperglicemie 289, 413
Hiperkaliemie 290
Hipernatremie 289, 345
Hiperparatiroidism 286
Hiperplazie a glandei paratiroide 293
Hiperproteinemie 293
Hipertensiune arterială 346, 396
Hipertiroidism 280
Hiperuricemie 289
Hipervitaminoză *A* 328
Hipocalcemie 292
Hipocloremie 278, 289
Hipoclorhidrie (hipoaciditate gastrică) 279

Hipoglicemie 413
Hipokaliemie 289, 345
Hiponatremie 279, 289
Hipoparatiroidism 285, 293
Hipoproteinemie 293
Hiposideremie 295
Hipotiroidism 280
Hipovitaminoză A 328
Hipovitaminoze 418
Histazarină (2,3-Dihidroxiantrachinonă) 366
Histidină 402, 403
Histiocitoză lipoidică (sindrom Niemann-Pick) 417
Histone 408
Hoff, J. H. van't, legile presiunii osmotice 211, 214, 215
Hofmeister, F. 408
Holoproteide (v. proteine) 407
Homeomorfism 16
Homeostazie ionică 275
Homeoterm 187
Hordenină 396
Hormon adrenocorticotrop (ACTH) 291, 343
— androgen 339
— corticosuprarenal (corticosteroid) 339, 343
— estrogen (folicular) 339
— gestagen 339, 342
— glicocorticosteroid 339, 343
— hipoglicemiant (v. insulină) 296
— hipotalamic 406
— lactotrop (mamotrop) 343
— luteinizant (LH) 343
— medulosuprarenal 398
— mineralocorticosteroid 339, 343
— pancreatic 406
— sexual 339
— steroidic 339
Hübl, procedeu 387
Hückel, Erich 139, 200
Hund, F., regula 102—103, 139
Huyghens, Christian, teoria ondulatorie a luminii 94

I

Iditol 351
Imbibiție 235
Imide ciclice 392
Indicator acido-bazic 258
— de adsorbție 258, 263
— — culoare 258
— — fluorescență 258, 262
— turbidimetric 258, 263
— universal 259
Indice de iod 387
Ingold, C. K. 154
Inhibitor de coroziune 204
Insulină 296
Interval de viraj 262
Iod 279
3-Iodtirozină 281
Iodură de metilen 299
Ion de amoniu 155, 197
— — etoxoniu 197
— — hidroniu 156, 248
Ioni hidrogenoizi 88, 92
Ioniu 110
Ionizare a acizilor slabi și a bazelor slabe 248—253
Ionofilie 198
Ionofob 198
Iperită (gaz muștar) 359
Iperite azotate 360
Ivanenko, D. D. 120
Izoamiloză 415
β-Izoandrosteronă 347
Izobar 10
Izobutan 303
Izociclu 315
Izoeugenol 358, 359
Izoleucină 400
Izomer 303
Izomerie atropică 309
— de catenă (lanț) 303
— — conformație 310
— — funcțiune 303
— — poziție 303
— — rotație 304
— geometrică (*cis-trans*) 304, 307
— optică 304
Izomorfism 16
Izonitril 395
Izopren 316, 317
Izopropiladrenalină 291, 396
Izosafrol 358, 359
Izotermă de absorbție 232
Izotipie 16
Izotop 10
Izotropie 162
Îngrășăminte chimice 284, 286, 287, 299

J

Jacob, F. și Monod, J. 411
Jansen, J. D. H. 120
Javillier, M. 275
Jolliot-Curie, Irène și Frédéric 122

K

Kablukov, Ivan Alekseevici (ionizare în solvenți polari neapoși) 197
Kannikova, A. S. 242
Karrer, P. 325, 330
Kekulé, August, structura 154
Keratine 282, 408
Keratomalacie (keratită xerotică) 329
Kiloelectronvolt (KeV) 47
Kolbe, H. 299
Kohlrausch, F. W. G. 197, 256
Kossel, Walter 139

Krebs, Hans Adolf, ciclu 374
Kriţman, M. G. 242
Kruyt, H. R. 240
Kucerov, reacţia 361
Kuhn, R. şi Karrer, P. 326
Kurti, N. 175

L

Lacază 294
Lactalbumină 408
γ-Lactame 399
δ-Lactame 399
Lactat de calciu 292
Lactidă 375
γ-Lactone 378
δ-Lactone 378
Lactone macrociclice 379
Lactoză 412, 415
Laënnec, ciroză atrofică 296
Landolt, H. 46
Langerhans, insule pancreatice 296
Langevin, Paul 224
Langmuir, Irving 139, 182, 189, 232
Lantanide 126
Laplace, operator 95
Laser cu gaz 182
Latex 320
Laue, Max von 81, 164
Lavoisier, Antoine Laurent, legea 46
Le Bel A. şi Hoff van't J. H., teoria tetraedrică 299, 304
Le Chatelier, principiul 191, 216
Lecitinaze 416
Lecitine (v. colinfosfolipide) 416
Legătură axială 312
— coordinativă (dativă) 155
— covalentă 139—155
— de hidrogen 74, 158, 159
— ecuatorială 312
— ionică 138—139
— metalică 160
— nepolară 148
— polară 148
— trielectronică 140
Legături prin forţe van der Waals 159—160
Legea acţiunii maselor 183
— Boyle-Mariotte, 172—174
— conservării energiei şi masei 46
— constanţei compoziţiei 47
— crioscopiei 218
— dezintegrării radioactive 112
— diluării 199
— ebulioscopiei 217
— echivalenţilor 49
— Gay-Lussac 174
— Henry William 208, 209
— numerelor proporţionale 52—53
Legea periodicităţii proprietăţilor elementelor 127
— presiunilor parţiale (v. Dalton, John) 178, 209
— proporţiilor multiple (v. Dalton John) 51
— volumelor constante 54
— deplasărilor radioactive 114
Legile electrolizei 203
— presiunii osmotice 211, 214, 215
Lehmann, Otto 170
Lemniscată 139
Lerner, R. G. 372
Leucină 400, 403
Leucinaminopeptidază 409
Leucopenie 360
Le Verrier, U. J. J. 127
Lewis, G. N. 139
Lewisită (clorvinildiclorarsină) 296
Lichefiere a gazelor 181
Lichid sineretic 242
Lichide complet miscibile 209
— nemiscibile 209
— parţial miscibile 209
Licopină 325
Licopinal 325
Liesegang, inele 211
Limfosarcom 360
Liosol 19
Lipază 386
Lipide 415
Lipocrom 324
Lipoproteide 407
Litiază fosfatică 285
Lizină 401, 403
Loeb, Jacques 239
Lomonosov, Mihail Vasilievici 44—46
London, F. 139
Loviţ, T. E. 210
Lowry, T. M. 398
Lugol, Jean, soluţie 281
Lumisterol 335, 348
Luteină 329
Lyman, T., seria 78

M

Maclă 164
Maclare 164
Macroion polivalent 162, 387
Magnetită 16
Magnetizare (v. moment magnetic) 134
Magnetochimie 42
Magneton nuclear 90
— Procopiu-Bohr 91
— Weiss 91
Malachită 266
Maleinimidă 392
Maltoză 412, 415
Mangan 297
Manganism 297

Manitol 351
Manoză 412
Mariotte, Edmé 172–173
Masă plastică 299
Mayer, Julius Robert von 46
Mecanică cuantică 94
Mediu de dispersie 19, 221
Meitner, Lise 110, 123
Megaelectronvolt (MeV) 47
Melamină 367
Melană 394
Melasă 378
Membrană semipermeabilă 17, 211
Mendeleev, Dmitri Ivanovici 45, 126, 197
Mentan (metil-izopropilciclohexan) 318, 319
Mentol 319, 348
Mercaptoetanol 409
Mercur (hidrargir) 296
Mersolaţi 388
Mersoli 388
Metacrezol 353, 355
Metadifenol (rezorcină) 355
Metadimetilbenzen (metaxilen) 303
Metafenilendiamină 391
Metal 12
 — tranziţional 128
Metaloproteide 407
Metanal 314, 365, 366
Metanol 348
Metilamină 390
Metilciclohexan cu metil axial 312
 — — — ecuatorial 312
Metilfenileter (anizol) 357
Metilglioxal 365
Metilheptenonă 325
1-Metil-7-izopropilfenantren (reten) 319
Metiloranj (heliantină, oranj III) 262
Metil-paraizopropilbenzen (v. cimen) 318
Metionină 282, 400
Metoda crioscopică 61
 — difracţiei electronice 94
 — ebulioscopică 61
 — microundelor 372
Metoxid de sodiu 356
Mezcalină 396
Mezoeritritol 305
Mezoinozitol (myoinozitol, Bios I) 351
Mezoinozitoltrifosfat 293, 298
Mezon 119
Mezotoriu I 110
 — II 110
Miceliu de săpun 387
Micosterol 331
Microgram (gamma) 279
Microlitiază fosfatică 285
Mielom multiplu 293
Millikan, R. A. 79
Mioglobină 297
Mircen 318
Mişcare browniană 45, 171
Mittasch, A., catalizator 190
Mittscherlich, Eilhard Alfred, legea 64
Mobilitate a ionilor 201
Model atomic 74–93
 — cvasicristalin de goluri 171
Mohs, F., scara 166
Mol de gaz 61
Molalitate 207
Molaritate 207
Moleculă-ion de hidrogen (H_2^+) 139
Moleculă nepolară 148
 — polară (dipol) 149
Moment magnetic de spin 90
 — — orbital 90
 — cinetic total 120
 — de dipol 148
 — electric 150
 — magnetic (v. magnetizare) 134
Monoalcooli (monoli) 348
Monoaldehide 361
Monoamine 389
Monocetone 361
Monogliceride 386
Mononucleotide 411
Monopeptide 392
Monoterpenoide 316, 318
Monozaharide 412
Moseley, Henry Gwyn-Jeffreys, legea 84, 127, 137
Motor magnetohidrodinamic cu plasmă 182
Müller, A. şi Pipe, S. H. 371
Mulliken, R. S. 139
Masconă 368
Mutarotaţie (v. anomerie) 413

N

Naftalină 313
Naftilamine 390
Naftochinone 366
Nanometru 75
Natta, Giulio 324
Neddermeyer, S. 119
Neél, punct 136
Nefelometrie 225–227
Nefelometru 225–227
Nefrită 294
Nemetal 12
Neovitamină *A* 328, 348
Neral (citral-*b*) 318
Nernst, W. H. 39, 175, 239
Nerol 318, 348
Neroli, ulei de 318
Nerolină 357
Nerolina nouă 358
Neumann, F. şi Kopp, H., regula 64
Neurină 285
Neutralizare 255
Neutrin electronic 124
Neutron 123

Newton, Isaac, teoria corpusculară 94
Nicolski, B. P. 230
Nitrili 391, 393
Nitrobacter 284
Nitrocalcar 284
Nitrofosfat 287
Nitrosomonas 284
Nobel, Alfred 350
Noddack, Ida și Walther 127
Nod reticular 162
Nollet Jean-Antoine 212
Noradrenalină (arterenol) 291, 396
Normalitate 43, 207
Nostoc 283
Novocaină (procaină) 390, 404
Nucleoproteide 407, 411
Nucleu atomic 45, 107
Număr cuantic de spin 89, 120
— — magnetic 89, 91, 120
— — principal 89, 120
— — secundar (azimutal) 89
— de coordinație (n.c) 164
— — oxidare 33
Numere cuantice 89, 120
— „magice" 120
Nylon 393

O

Occhialini, G. 119
Ocimen 318
Oleofil 244
Ocitonină 343
Oligoelement 191, 275
Oligopeptide 392, 406
Oligozaharide 412, 415
Oligurie 294
Opal 224
Opalescență 224
Oparin, I. A. 241, 242
Orbital atomic 96—97
— — hibridizat 104, 144
— molecular comun 154
— — de antilegătură 142
— — — legătură 142
Ordin de reacție 186
Organosol 222
Organosuspensie 243
Orlon (v. melană) 394
Ornitină 401
Ortobenzochinonă 361, 366
Ortobromfenol 353
Ortoclorfenol 353
Ortocrezol 353, 355
Ortodifenol 366
Ortodimetilbenzen (ortoxilen) 303
Ortofenilendiamină 391
Ortonitrofenol 353
Ortotoluensulfoclorură 392
Ortotoluensulfonamidă 392
Osmiu 129
Osmometru Dutrochet 212
— Pfeffer 213
Osmoreglare 216
Osmoză 211
Osteită fibroasă 285
Osteoclast 285, 293
Osteogeneză 293
Osteoliză 293
Osteomalacie 285, 286
Ostwald, Wilhelm 187, 199, 258
— Wolfgang 19
Ovalbumină 408
Ovoverdină 331
Oxicicianură de mercur 296
Oxidaze 410
Oxigen 282
Oxigenoterapie 281
Oxihemoglobină 282, 410
Oxima ciclohexanonei 393
Ozonidă 320
Ozonoliză a cauciucului natural 320

P

Parabenzochinonă 361, 366
Parabromfenol 354
Paracetaldehidă 367
Paracian 394
Paraclorfenol 353
Paracrezol 353, 355
Paradifenol 351, 366
Paradimetilbenzen (paraxilen) 303
Paradontoză 328
Parafenilendiamină 391
Paraformaldehidă 366
Paramagnetism 131
Paranitrofenol 353
Parathormon 285, 292, 406
Parkinsonism 297
Paschen, F., seria 77
Pasteur, L. 304
Pauling, Linus 104, 139, 140, 155, 159, 160, 161, 191
Pauli Wolfgang, principiu de excluziune 93, 102
Pehblendă 109
Pentahidroxibenzen 355
Pentan 300
Pentitoli 348, 349, 351
Pentoze 412
Pepsină (pepsinază) 279, 408, 409
Pepsinogen 279
Peptidază 279
Peptide 392, 406
Peptizare 222
Perhidrocaroten 325
Perhidrolicopină 325
Perlon L (capron, relon) 393
Peroxidaze 297, 410
Perrin, Jean 172, 224, 227
*p*H 257
*p*OH 257

Pesticide (insecto-fungicide) 247, 299
Petit, A. Th. 63
Petrochimie 316
Petrol brut (țiței) 316
Pfeffer, W. P. F. 212
Pfund, A., seria 78
Pilă de gaz 41
— redox 39
α-Pinen 319
β-Pinen 319
Pion 119
Pirimidină 411
Pirocatehină 355
Pirogalol 355
Planck, Max 78, 86
Plasmă 182
— sanguină 216, 276
Plasmatron (cuțit electric) 182
Plasmoliză celulară 215
Plasticitatea metalelor 161
Plumb 294
Plumbism (saturnism) 294
Poichiloterm 186
Polany, M. 232
Polarimetrie 43
Polialcooli (polioli) 349, 350
Poliene (v. hidrocarburi carotenoidice) 316
Polifenoloxidază 295
Poliglucani 415
Poliizopren 320
Polimetacrilat de metil (plexiglass) 374
Polipeptide 406
Poliurie 289, 413
Polizaharide 412, 414
Poloniu 109
Potențial electrocinetic 229
— standard 41
Potențiometrie 44
Pozitron 119
Prag de coagulare 233
Precalciferol 335
Precesie a periheliului 92
Precipitat (coagulat) 234
Pregnan 343
Δ_4-Pregnen-21-ol-3,20-dionă 343
Prelog, V. și Stoll, A., sinteza 368
Presiune critică 180
— de difuziune 210
— — diluare 211
— hidrostatică 212
— osmotică 212
Probabilitate termodinamică (W) 73
Procopiu, Ștefan 91
Produs ionic al apei (constantă de autoprotoliză, K_w) 252
Proces de ionizare 261
Prolină 401
Promețiu 9
Promotor (activator) 324
Propan 314
Propanal 303, 314
Propanonă 314, 365
Propantriol (v. glicerol sau glicerină) 348, 349
Propionat de testosteronă 341
Propionitril 394
Protactiniu 110
Protamină 282
Protargol 243
Proteide 405, 407
Proteine 405
Protide 405
Protiu 10, 107
Protoporfirină 410, 411
Proust Joseph Louis 47—48
Provitamină D_2 (precalciferol) 335
Provitamine A 327
Punct de echivalență 255
— izoelectric 237, 403
— triplu al apei 20
Purine 299
Putere de coagulare 233

R

Radioactivitate artificială 122
— naturală 109
Radiocarbon 125
Radiochimie 42
Radiodiagnosticare 125
Radioelement 122
Radiografie 85
Radioiod 125
Radioiodocaptare 280
Radioizotop 122, 125
Radiometrie 44
Radioscopie 85
Radiosodiu 123
Radioterapie 85
Radiotoriu 118
Radiu 109
Radiumterapie 125
Raman, C. V. 43
Ramsay, William 171
Randament cuantic 382
Raoult, F. M., legea 216
Raport de tamponare 264
Rast, K., procedeu 219
Raticid 299
Raze alfa 110—111
— atomice 130—131
— beta 110—111
— cosmice 119
— gamma 110—111
— ionice 130—131
— Roentgen (X) 80
— uranice (Becquerel) 109
Reacție bimoleculară 24, 185
— catalizată 24
— de adiție 24, 26
— — autooxidare-autoreducere 27, 34—35
— — autoprotoliză a apei 252

Reacţie de complexare 24, 28
— — condensare 24, 27
— — diazotare 24, 28
— — dismutaţie (disproporţionare) 24, 27
— — electrod (primară) 29, 201
— — hidrogenare 190
— — hidroliză 24, 27
— — neutralizare 24, 27
— — oxidare 29, 190
— — — anodică 30, 201
— — polimerizare 190
— — precipitare 24, 28
— — reducere 29
— — — catodică 29, 201
— — substituţie 24
— endotermă 24, 193
— endoergică (endergonică) 287
— exotermă 24, 193
— fotochimică 24, 191
— monomoleculară 24, 111, 185
— protolitică 253
— redox interatomică 34
— — intermoleculară 34
— — intramoleculară 34, 35
— — în mediu acid 36
— — — — bazic 37
— — — — neutru 38
— reversibilă 27
— secundară 30, 201
— trimoleculară 24, 186
Rebinder, P. A. 244
Refractometrie 43
Regnault, Henri Victor 177
Regres de ionizare 261
Regula covalenţei maxime 140
— fazelor 19
— semnului sarcinii electrice 233
Relon 393
Renină 346
Retinol (v. vitamină A_1) 327, 348
Reţea adamantină 165
— atomică 162, 164, 165
— heterodesmică 166
— homodesmică 165
— ionică 162, 164
— metalică 162, 164, 167
— moleculară 162, 164, 167
Rezonanţă 155—158, 372, 392
Rezorcină 355
*r*H 41
D(-) Riboză 411
D(-) Ribuloză 412
Richter, J. B. 44, 53, 65
Robinson, F. N. H. 175
Rodoxantină 330
Roentgen, Wilhelm Conrad 80
Roentgen, unitate 83
Roentgendiagnosticare 85
Roentgenoterapie 85
Roghinski, S. Z. 189, 191
Roşu de Congo (Congorot) 236
Russel, A. 114
Ruteniu 129
Rutherford, unitate 115
Rutherford, Ernest 45, 74, 110, 111
Ruzicka, L. 340
Rydberg, constantă 77, 84, 88
Rydberg-Ritz, principiu de combinaţie 77

S

Saccharomyces cerevisiae 24, 296
Sachse, H. 311
Safrol 358, 359
Salpetru de Chile 284
— — Norvegia 284
Saluretic 289
Saponină 216, 334
Săpun 247, 386
Sare iodată 280
Saturaţie magnetică 135
Saturnism (plumbism) 294
Scară Baumé 207
— Kelvin (termodinamică) 175
Scherrer, P. 171
Schiff, baze 364
Schorlemmer, K. 299
Schrödinger, Erwin, ecuaţia de undă 95—96
Sciloinozitol 352
Scintigrafie 125, 280
Scintigramă 126, 280
Scintilator (fosfor) 116
Scintilaţie 116
Scleroproteine 282, 407
Scorbut (avitaminoza *C*) 420
Seaborg, G. T. 126
Sedimentare-decantare 20
Segre, Emilio 127
Seignette, sare 365
Semiacetal 362
Semicarbazidă 364
Semicarbazonă 364
Semimetal 12
Semionov, N. N. 191
Sensibilizator fotochimic 287
Seralbumină 408
Seria actiniului 116—117
— activităţii metalelor 30
— neptuniului 116
— toriului 116, 118
— uraniului 116, 118
Serie liotropă 234
— spectrală 76
Serii de elemente radioactive 116
Serină 400, 403
Serinfosfolipide 415, 416
Serotonină 396, 397
Sesquiterpenoide 316, 319
Sferoproteine 408
Sfingomieline 350, 417

Sfingozină 349, 350, 396
Siderofilină (transferină) 298
Sideroză 297
S i d g w i c k, N. V., regula covalenţei maxime 141
Sifon 20
Sifonare 20
Silicagel 230
Siliciu 288
Silicoză 288
S i m o n, F. E. 175
Sincristalizare 17
Sinereză 242
Sistem coloidal 19, 170, 220
— cristalografic 162
— eterogen invariant 20
— — univariant 19
— omogen divariant 19
— semicoloidal 247
— tampon 264—265
Sitosterol 331
S l a t e r, J. C. 104, 139
S m o l u c h o w s k i, M a r i a n 171, 224
S o d d y, F. 114
Sodiu 289
Sol hidrofil 170
— hidrofob 170
— liofil (reversibil) 170, 234
— liofob 170
— solid 247
Solubilitate 206
Soluţie coloidală 170, 220
— concentrată 206
— diluată 206
— echimoleculară 215
— hipertonică 215
— hipotonică 215
— izoosmotică (izotonică) 215, 216
— L u g o l (iod-iodurată) 281
— molală 207
— molară 207
— normală 207
— saturată 206
— suprasaturată 210
— tampon 264
Solvat 205
Solvatare 205
Solvent nepolar (ionofob) 198
— polar (ionofil) 198
S o m m e r f e l d, A r n o l d, rozetă 92
Sorbant 230
Sorbat 230
Sorbitol 351
S ö r e n s e n, S. 257
Spectru molecular (de benzi) 76
— optic 75, 131
Spectrofotograf de masă 55, 108
Spectrofotometrie 43
— de masă 44, 55
— — microunde 43
— — rezonanţă electronică de spin (RES) 43, 44
Spectrofotometrie de rezonanţă magnetică nucleară (RMN) 44, 392
— în infraroşu 43
— — ultraviolet şi vizibil 43
Spectrometru de masă 65
Spectroscop 75
Spin electronic 90
— nuclear 120
Spintariscop 280
Spiran 306
S p o h r, D. A. 175
Sqalen 319
Stabilizator peliculogen 244
Stare amorfă 162
— coloidală 220—247
— cristalină 162
— gazoasă 172—182
— lichidă 171
— mezomorfă 169
— nematică 169
— smegtică 169
— solidă 161—169
— de antilegătură 143
— — legătură 143
— — oxidare (v. număr de oxidare) 33
S t a r k, J., efect 91
S t a s s, J e a n S e r v a i s, scară 57
Steran (ciclopentanperhidrofenantren) 331
Steranabol (fenilpropionat de testosteronă) 341
Stereochimie 299
Stereoizomerie 303
Steroid 314, 316, 331, 348
Sterol 320
S t i e g l i t z, J., teoria cromoforoionică 261
Stigmasterol 331, 333, 348
Stiren 323
S t o c k e s, G. G. 80
Stoechiometrie 65
S t o l z, F. 397
S t o n e y, G. J. 80
S t o n n e r, regula 93
Stop cardiac 290
S t r a s s m a n n, F r i t z 10, 123
Strat dublu electric 228
Stromă 240
Structură canonică (limită) 143, 153
— chinoidă 366
— mezomeră 153
Sublimat corosiv 296
Suboxid de carbon 299
Substanţă diamagnetică 23
— feromagnetică 23
— izomorfă 16
— paramagnetică 23
Substituţie dublă 26
— izomorfă 17
— simplă 26
Succinimidă 392

S u e s s, H. 120
Sulfat de amoniu 284
— — magneziu 292
Sulfonă 360
Sulfoxid 360
Superfosfat amonizat 286
— concentrat 286
— simplu 286
Suprahelix 409
Suprasterol 336
Susceptibilitate magnetică specifică 134
— paramagnetică 135
Suspensie 221, 243
Suspensoid (coloid micelar) 170, 235
S v e d b e r g, T h e o d o r 21, 172
Svedberg, constantă de sedimentare 21
S z e n t - G y ö r g y, A. și S z a l a y, A. 222

Ș

Știință de graniță 42

T

Tahisterol 335, 348
Tampon termic 276
Taurină 333
Tautomer 352
Tautomerie ceto-enolică 352
Tautomerizare 352
T a y l o r, J. B., teoria 189
Tehnețiu 9, 127
Temperatură absolută 175
— critică 171, 180
Tensiune sueperficială (γ) 229
Teobromină 299
Teoria atomo-moleculară 44
— centrelor active 189
— disociației electrolitice 196
— dualistă (electrochimică) 56
— electroliților tari 200
— electronică a covalenței 139
— golurilor 171
— hibridizării 104
— mecanic-cuantică a covalenței 139
— rezonanței 155
— tetraedrică a atomului de carbon 299
— transferului de protoni 253
Termochimie 42
Termometru geologic 316
Termoreglare 276
Terpenoid 316, 317
Testosteronă 341
Tetraetilplumb 294
Tetrahidroxibenzen 355
3,5,3',5'-Tetraiodtironină 281, 402
Tetritol (v. butantetrol, eritritol) 305, 348, 349
Tetroze 412
T h o m s o n, J. J. 45
T h o m s o n, W i l l i a m (Lord K e l v i n) 175
Thiospirillum 282
Tiaminpirofosfat (cocarboxilază) 285
Timină 411
Timol 353
Timp de înjumătățire (τ) 112—113
Tioeter 322, 358
Tiramină 396
Tireoglobulină 281, 358, 408
Tiroxină (v. 3,5,3', 5-Tetraiodtironină) 358
Tirozină 400, 403
T i s c e n k o, reacția 364, 365
Titru al unei soluții 208
Tixotropie 240
Tocoferoli (v. vitamine *E*) 418
T o l l e n s, reacția 365, 415
Toluen 353, 392
Toluidine 390
Topire-solidificare 24
Toxisterol 336
Transaminaze 420
Trans-decalină 313
Trans-dicloretilenă 308
Transferină (siderofilină) 298
Transfosforilare 286
Transuranian 9, 126
T r a u b e, M., membrană semipermeabilă artificială 212
Treaptă geotermică 316
— de oxidare (v. număr de oxidare) 33
— — ionizare 248
Trehaloză 415
Treonină 400
Triacetat de aluminiu 373
Triazotat de glicerină 350
2, 4, 6-Tribromfenol 353
Tributirină 386
2,4,6-Triclorfenol 353
Triciantriamidă (v. melamină) 367
Triere magnetică 15, 23
Trifenol 355
3,5,3'-Triiodtironină 281, 402
Trimetilamină 390
2, 4, 6-Trinitrofenol (v. acid picric) 353
Trioleină 386
Trioximetilen 299, 366
Trioze 412
Tripalmitină 386
Tripeptide 406
Tripoli (kieselgur) 288
Tripsină 409
Triptofan 397, 402, 403
Tristearină 386
Triterpenoide 316, 319
Tritiu 10, 107
Triton 10, 107
Trizaharide 412, 414
Trombină 293
T r o m m e r, reacția 365
Trompă de apă 22
Troposferă 284

Tub cu catod rece 182
— fluorescent 182
Tuf vulcanic 230
Turgescență (umflare) 215
Twist-form (formă răsucită) 312

Ț

Țesut osteoid 285
Țiței (petrol brut) 316
Țvet, M. S. 230

U

Ufrix 289
Uhlenbeck, G. E. 90
Ulei de bergamot 318
— — terebentină 319
— — trandafir 318
— nesicativ 387
— semisicativ 387
— sicativ 387
Ullmann, F., metoda 356
Ultrafiltrare 223
Ultrafiltre 223
Unitate carbon (uma) 57
— oxigen 57
Unverdorben, O. 390
Uracil 411
Uranide 126
Urcare molală a punctului de fierbere (constantă ebulioscopică) 218
Urează 269
Uree 284, 315, 384
Uretan 384
Urografic 85
Urotropină 299

V

Valență 128
— electrochimică (v. număr de oxidare) 33
— metalică 161
— stoechiometrică 49
δ-Valerolactonă 378
Valină (acid α-aminoizovalerianic) 400
Van der Waals, ecuația 179—181
Vanilină 358
Van't Hoff, J. H., legea 215
Varianță 19
Vasopresină 406
Velluz, L. 335
Veratrol 358
Verde malachit 368
Vernadski, V. I. 274
Villard, P. 110
Violaxantină 329, 330
Viraj 43
Visj, procedeu 387
Vitaliști 42
Vitamină A_1 327
— A_2 328
— B_1 419
— B_2 419
— B_6 420
— B_{12} (v. ciancobalamină) 298, 420
— C 297
— D_2 335, 348
— D_3 335, 336
— D_4 336, 348
— D_5 336, 348
— D_6 336, 348
— D_7 („cetona 250_3") 336
— E 418
— K_1 418
— PP 420
Vitamine A 327, 348
— D 293, 335, 348
— E 418
— K 418
— hidrosolubile 418
— liposolubile 418
Viteline 410
Viteză de cristalizare 206
— — dezintegrare radioactivă 111
— — difuziune 210
— — diluare 211
— — dizolvare 206
— — reacție 184
Vlădescu, Radu 296
Volkenstein, F. F. 191
Voltametru (electrolizor) 201
Volum critic 180
— molar 61
Vulcanizare 322
Vulf, I. V. 82

W

Waage, P. 183
Watson, S. D. și Crick, F. H. C. 412
Weiss, magneton 91
Wenzel, Ch. Fr. 53
Wheeler, J. A. 123
Wieland, H. 334
Williamson, A., metoda 356, 357
Willstätter, R. 319
Williams, G. 320
Wilson, C. T. R., cameră cu ceață 115
Windauss, A. 335
Winkler, C. A. 127
Wöhler, Fr. 42, 299, 384
Wollaston, W. H. 44

X

Xantină 299
Xantofilă 324, 329
Xantoză 329
Xeromă 328
Xileni 303
Xilitol 351

$D(+)$ Xiloză 412
$L(-)$ Xiluloză 412
X-terapie (v. radioterapie) 85

Y

Yukawa, Hideki 119

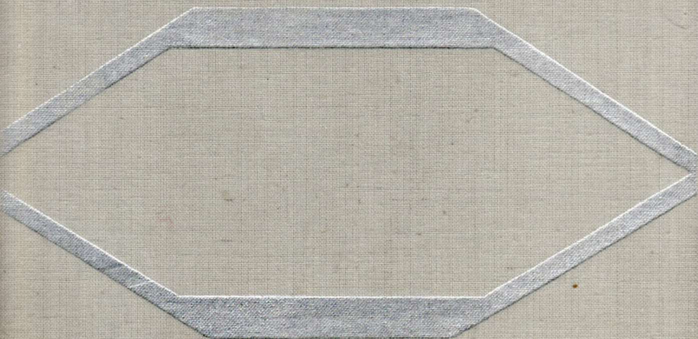
Z

Zaharină 392
Zaharoză 412, 415
Zeaxantină 329, 330, 349
Zechmeister, L. 325
Zeeman, Pieter, efect 91
Zeisel, metodă 356
Zelinski, N. D. mască antigaz 230
Zeolit 230
Zephirol 388
Ziegler-Natta, catalizatori 324
Zimază 24
Zimosterol 331
Zinc 296
Zinin, N. N. 299
Zooporfirină 316
Zoosterol 331
Zsigmondy, R. A. 242

Plan editură 5 360. Tiraj 9 880 ex legate 1/1 pînză. Coli de tipar 27,75. Bun de tipar 21. IV. 1975. Apărut 1975.



C. 511 — I. P. „INFORMAȚIA"
Str. Brezoianu Nr. 23—25
București



LEI 25.20